



Simulation à l'échelle atomique de la croissance de couches d'oxydes de métaux à la surface d'un substrat monocristallin

Ekaterina Antoshchenkova

► To cite this version:

Ekaterina Antoshchenkova. Simulation à l'échelle atomique de la croissance de couches d'oxydes de métaux à la surface d'un substrat monocristallin. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Ecole Polytechnique X, 2010. Français. NNT: . pastel-00544653

HAL Id: pastel-00544653

<https://pastel.archives-ouvertes.fr/pastel-00544653>

Submitted on 8 Dec 2010

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE

présentée par

Ekaterina Antoshchenkova

pour obtenir le titre de docteur de l'Ecole Polytechnique

Spécialité : Physique

**Simulation à l'échelle atomique de la croissance
de couches d'oxydes de métaux
à la surface d'un substrat monocristallin**

Soutenue le 20 mai 2010 devant le jury composé de :

Philippe Depondt	rapporteur
Mehdi Djafari Rouhani	rapporteur
Fabio Finocchi	président du jury
Grégory Geneste	examineur
Martine Soyer	examineur
Marc Hayoun	directeur de thèse

All science is either physics or stamp collecting.

Ernest Rutherford

Remerciements

Je remercie chaleureusement en tout premier lieu mon directeur de thèse Marc Hayoun pour son encadrement, son aide précieuse, ses conseils et sa patience.

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire des Solides Irradiés, unité mixte de l'Ecole Polytechnique, du CEA et du CNRS. Je tiens à remercier pour leur soutien Martine Soyer, actuelle directrice du laboratoire, et Guillaume Petite, le directeur précédent.

Un grand merci à Fabio Finocchi et Grégory Geneste pour leurs conseils et leur participation enrichissante au travail de thèse.

Je souhaite remercier tous les membres de jury, notamment Mehdi Djafari Rouhani et Philippe Depondt, d'avoir examiné et évalué ce travail de thèse.

Je remercie également Michel Rosso, Fabrice Baronnet, Claudette Dessertaine et Audrey Lemarechal de l'Ecole Doctorale de l'Ecole Polytechnique pour leur aide, leur soutien et leur gentillesse.

Enfin, je remercie affectueusement mon époux Alexander Podzorov pour son soutien moral et son aide quotidienne lors de la rédaction.

Table des matières

Introduction générale.....	9
Chapitre 1. Croissance épitaxiale des oxydes	13
1.1. Introduction	13
1.2. Intérêt des couches minces et surfaces d'oxydes	13
1.3. Processus élémentaires de la croissance épitaxiale	15
1.4. Méthodes de croissance des couches minces d'oxydes	16
1.5. L'oxyde de magnésium et sa croissance expérimentale.....	17
1.6. Modélisation de la croissances des couches minces d'oxydes	19
Chapitre 2. Méthodes de simulation	23
2.1. Introduction	23
2.2. Monte Carlo Cinétique	25
2.2.1 Méthode de Monte Carlo : principe général.....	25
2.2.2 Monte Carlo Metropolis	25
2.2.3 Interprétation cinétique du MC	26
2.2.4 Les algorithmes du MCC sur réseau rigide	28
2.2.5 Algorithmes pour la croissance des couches minces	29
2.2.6 Rétrospective des simulations MCC des couches minces.....	31
2.3. Dynamique Moléculaire	32
2.3.1 Dynamique Moléculaire classique	32
2.3.2 Choix du modèle d'interactions	32
2.3.3 Dynamique Moléculaire pour la migration des lacunes.....	34
2.4. Calculs "ab initio" DFT	34
2.4.1 Théorie de la fonctionnelle de la densité et ses approximations	34
2.4.2 L'approche pour les surfaces de MgO	36
Chapitre 3. Les lacunes du défaut de Schottky	39
3.1. Introduction	39
3.2. Définition des configuration de Schottky.....	39
3.3. Thermodynamique du défaut de Schottky	40
3.4. Analyse des trajectoires atomiques	46
3.5. Le mécanisme de migration	48
3.6. Enthalpies d'activation.....	53
3.7. Temps de vol	58
3.8. Conclusion.....	59

Chapitre 4. Développement du code de Monte Carlo Cinétique	61
4.1. Introduction	61
4.2. Le réseau rigide	61
4.3. Le substrat	62
4.4. Incorporation de P, de T et du temps (théorie cinétique des gaz)	63
4.5. Incorporation des énergies d'activation	63
4.6. Le dépôt et l'évaporation	65
4.7. La « downward diffusion »	67
4.8. Les mécanismes de diffusion.	67
4.9. Les règles de diffusion	70
4.10. Les événements possibles.....	72
4.11. Choix de l'événement.....	72
4.12. Gestion de la liste des événements.....	73
4.13. Algorithme complet.....	75
4.14. Conclusion.....	75
Chapitre 5. Simulation de la croissance homoépitaxiale de MgO{100}	79
5.1. Introduction	79
5.2. Dépôt aléatoire	79
5.3. Prise en compte de la "downward diffusion"	80
5.4. Dépôt avec diffusion des molécules.....	83
5.5. Prise en compte de l'environnement local	83
5.6. Taux de remplissage.....	86
5.7. Influence des mécanismes de diffusion de la molécule	87
5.8. Prise en compte de la diffusion des lacunes.....	88
5.9. Influence de la pression.....	91
5.10. Influence de la température	93
5.11. Probabilités des événements de diffusion	95
5.12. Conclusion.....	96
Conclusion et perspectives.....	99
Bibliographie.....	103

Introduction générale

Les oxydes sont des matériaux auxquels on s'intéresse beaucoup pour leurs très nombreuses propriétés physiques (électriques, magnétiques, etc.) et en raison de leurs nombreuses applications (catalyse, dispositifs métal-oxyde-semiconducteur, vannes de spin, etc.). Malgré cette richesse de comportements, la maîtrise de leur croissance est encore largement pilotée par des considérations empiriques. Etre à même de simuler de manière réaliste cette croissance représente un défi aux implications technologiques évidentes en termes de contrôle de la fabrication de ces nouveaux dispositifs. Si de nombreux travaux expérimentaux ont été publiés sur la croissance des oxydes, des métaux et des semi-conducteurs, relativement peu de résultats existent concernant la modélisation de la croissance des couches minces. Pourtant, de nos jours les couches minces sont utilisées dans de nombreux dispositifs et ont beaucoup d'applications technologiques, notamment dans les domaines de la micro-électronique, des capteurs et de la catalyse. De plus, la plupart des travaux de modélisation portent sur les semi-conducteurs et les métaux, tandis que les oxydes sont parmi eux les moins étudiés.

Le premier but de cette thèse était la modélisation complète et réaliste avec la prise en compte des nombreux phénomènes observés pendant la croissance. Le deuxième était la compréhension de l'influence de chaque phénomène inclus dans notre modèle sur la morphologie et l'épaisseur des couches obtenues. La diffusion de surface a bénéficié d'une attention toute particulière.

Les méthodes de simulation numérique à l'échelle atomique complètent les approches expérimentales et théoriques traditionnelles. Elles donnent leur meilleure contribution dans les situations où le fossé entre les mesures de laboratoire et l'explication théorique est grand. C'est le cas de la méthode de Monte Carlo cinétique (MCC) qui permet de prédire précisément le comportement temporel d'un système et donc de résoudre implicitement l'équation maîtresse qui lui est associée. Sa force est de pouvoir explorer des échelles de temps et d'espace importantes et inaccessibles par les autres méthodes de simulation numérique. Par contre, la méthode de MCC n'est pas autosuffisante, et sa validité est directement conditionnée par le choix pertinent des phénomènes élémentaires à prendre en

compte et la qualité des données les décrivant. Ces phénomènes élémentaires sont le plus souvent des processus activés dont on détermine l'énergie d'activation soit par la technique de la Dynamique Moléculaire (DM) soit par des calculs de structure électronique (e. g. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)).

Les échelles de temps et de taille de la croissance des couches minces sont telles que leur simulation ne peut être réalisée que dans le cadre de modèles approchés adaptés au Monte Carlo Cinétique. La mise en œuvre d'une telle approche exige soit de connaître de façon précise la nature des interactions, soit de pouvoir déterminer facilement les valeurs des barrières s'opposant aux mouvements atomiques (qui déterminent la probabilité pour un atome de passer d'un site à un autre). Bref, l'étude de la croissance au niveau mésoscopique ne peut se faire sans une étude préalable complète, à l'échelle des atomes, de la nature des interactions et des transferts de charges, de la façon dont les nouvelles liaisons se créent, et de l'importance des phénomènes de diffusion.

Nous avons choisi dans le cadre de cette thèse de nous intéresser à l'oxyde de magnésium. Ce choix repose sur plusieurs raisons essentielles. MgO est un matériau emblématique qui a déjà fait l'objet de très nombreuses études, tant expérimentales que théoriques. C'est également un matériau bon marché très utilisé comme substrat ou comme barrière isolante dans de nombreux dispositifs. Son inertie du point de vue des propriétés de transport et du magnétisme en fait le candidat idéal pour former des substrats qui ne perturberont pas le dispositif qu'il supportera. En même temps, cet oxyde est facile à traiter avec des méthodes numériques comme la DFT ou la DM. MgO cristallise dans la structure NaCl, qui est extrêmement répandue dans la nature et notamment parmi les oxydes. Il est donc probable que les mécanismes élémentaires de la croissance mis en évidence dans le cas de MgO puissent être étendus sans difficulté à d'autres oxydes (NiO, CaO, FeO, etc.). Toutes ces raisons font de MgO un matériau modèle pour l'étude de la croissance des couches d'oxydes et nous ont motivé à le choisir comme objet d'étude.

L'utilisation de la méthode du MCC a demandé un effort au début du travail : la création d'un code adapté au modèle que nous avons développé. Un modèle de la croissance doit contenir le dépôt des espèces et leur comportement entre elles et vis-à-vis de la surface. Des couches de MgO sont très souvent élaborées par évaporation de Mg dans une atmosphère d'O₂, mais peuvent aussi être obtenues à partir du dépôt direct de molécules de MgO ou bien encore à partir du dépôt d'atomes neutres Mg et O. Les deux derniers cas sont accompagnés d'une diffusion (moléculaire ou atomique) plus intense. Précisons que la diffusion de surface de la molécule MgO pendant la croissance est un phénomène plus intéressant que la diffusion atomique car moins étudié et en même temps plus complexe. Nous avons donc débuté la

simulation dynamique directe de la croissance par le développement d'un modèle et d'un code de MCC adapté à la croissance épitaxiale de MgO sur MgO{001} par dépôt de molécules. On a commencé par introduire dans ce modèle les mécanismes de diffusion qu'une molécule adsorbée réalise sur un substrat parfait. Il s'agit des résultats d'une étude réalisée par Geneste et *al.* [Gen03, Gen05, Gen09] par une approche *ab initio* et par DM à l'aide du potentiel phénoménologique de Matsui [Mat89]. Quatre mécanismes de diffusion de la molécule de MgO ont été identifiés : rotation de Mg autour de O, rotation de O autour de Mg, échange de Mg de la molécule adsorbée avec un Mg de surface et diffusion moléculaire (déplacement simultané des deux atomes) sur une surface parfaite comme sur une surface avec marches monoatomiques. Cependant, il faut être prudent car ce choix des événements élémentaires de la croissance conditionne directement la qualité des simulations. En effet, ce choix s'est révélé insuffisant. Pendant la croissance, les molécules déposées s'agrégent et forment des clusters ou se déposent sur ces clusters. Le modèle n'est donc pas réaliste sans la prise en compte de l'environnement de chaque molécule c'est-à-dire de la présence d'autres molécules, de clusters et de marches. Les résultats obtenus à l'aide de ce modèle ont montré l'apparition de nombreuses lacunes pendant la croissance. Les lacunes sont présentes sur la surface comme dans les couches déjà finies. Les lacunes sont des espèces qui pourraient également diffuser pendant la croissance. Ces situations non prévues mais rencontrées au cours de la simulation de la croissance par MCC doivent être résolues. Cela nous a motivé pour entreprendre une étude spécifique par DM de la dynamique du défaut de Schottky, composé d'une lacune de magnésium et d'une lacune d'oxygène, à la surface de MgO. Les simulations par DM et les calculs par DFT ont montré que, sur la surface, les lacunes de magnésium et d'oxygène migrent, étant attiré soit par une lacune de l'autre type, soit par le bord d'un cluster. Les mécanismes de diffusion des lacunes, que nous avons identifiés, sont les composantes essentielles d'un nouveau modèle de la croissance, plus complet, développé pour le MCC.

Une idée originale de notre travail est la présence dans la simulation par MCC de la diffusion non seulement des molécules mais également des lacunes. Nous voulons aussi mettre en relief que les couches obtenues lors de la simulation sont à trois dimensions, c'est-à-dire que l'on analyse la surface et le volume naissant.

La présentation des résultats de notre travail sera précédée d'une description du sujet et des méthodes utilisées. Le premier chapitre sera consacré à la croissance épitaxiale des couches minces d'oxydes. Nous présenterons l'intérêt et les applications de ces couches minces avec une attention particulière pour l'oxyde de magnésium. Nous y décrirons notamment les processus élémentaires de la croissance épitaxiale ainsi que les méthodes

expérimentales permettant de la réaliser. Les résultats des modélisations et des simulations antérieures de cette croissance seront également présentés.

Au cours de ce travail, nous avons développé et appliqué un code de MCC, réalisé des simulations par DM et fait appel à des calculs *ab initio* par DFT. Nous avons en effet utilisé la complémentarité de ces méthodes pour mener à bien ce travail de thèse. Le chapitre 2 présentera l'ensemble de ces méthodes numériques. Les méthodes de Monte Carlo feront l'objet d'explications plus détaillées.

Le chapitre 3 abordera les propriétés statiques et dynamiques du défaut de Schottky sur une surface $\text{MgO}\{001\}$ parfaite et au bord d'une marche monoatomique parallèle à une direction $\langle 100 \rangle$. Nous avons montré que 1) la configuration de Schottky la plus stable est la bilacune située en bord de marche et 2) les lacunes migrent facilement en surface. Un important travail d'échantillonnage a été réalisé par DM, dans l'intervalle de températures 700 K–1100 K, pour déterminer précisément les énergies d'activation associées à la migration des lacunes. Ces énergies seront des données d'entrées de nos simulations de la croissance par MCC qui prendront en compte la migration des lacunes.

Le chapitre suivant décrira notre algorithme de MCC et le développement du code qui a pris environ une année. Une approximation importante dans notre démarche a été de choisir de travailler sur un réseau rigide, c'est-à-dire de négliger les vibration atomiques. Notre code de MCC, qui est du type Bortz-Kalos-Lebowitz [Bor75], repose sur la connaissance des fréquences de tous les événements possibles. Le travail de développement du code a alors consisté à introduire tous les mécanismes possibles et à les gérer dans des listes d'événements susceptibles de se produire pour chaque molécule et à chaque pas de la simulation. En effet, contrairement à d'autres méthodes numériques, le code est nécessairement spécifique du problème étudié.

Enfin, le chapitre 5 présentera les résultats des simulations de la croissance réalisées avec ce code de MCC. La morphologie des surfaces obtenues a été analysée notamment par leur rugosité. Le taux de remplissage est un paramètre qui permet de caractériser toutes les couches de la croissance qu'elles soient en surface ou en volume. Le rôle des conditions thermodynamiques (P, T) a bien entendu été pris en compte. Nous avons attaché une attention particulière à l'étude de l'influence de chaque mécanisme de diffusion, des molécules et des lacunes. Nous avons également suivi l'évolution de certains paramètres au cours de la croissance, c'est-à-dire en fonction du nombre de monocouches déposées.

Chapitre 1

Croissance épitaxiale des oxydes

1.1. Introduction

Les couches minces et leur croissance sont des sujets très actuels. De nombreuses études traitent des couches minces d'une grande variété de matériaux : semi-conducteurs, métaux, oxydes, métaux/oxydes, etc. [Pim99]. Nous nous sommes intéressés exclusivement aux couches minces d'oxydes et aux processus de leur croissance, en choisissant MgO comme matériau modèle. Nous présenterons donc, dans ce chapitre, les couches minces d'oxydes et montrerons leur intérêt technologique actuel. Puis, on abordera les méthodes expérimentales les plus utilisées de la croissance épitaxiale. Nous passerons plus spécifiquement en revue les données expérimentales de la croissance de MgO en tant que substrat et/ou espèce déposée. Enfin, nous présenterons les modélisations et simulations existantes des couches minces d'oxydes.

1.2. Intérêt des couches minces et surfaces d'oxydes

Les oxydes sont utilisés comme couches minces dans de nombreux dispositifs, car ils présentent des propriétés physiques extrêmement diversifiées et très intéressantes du point de vue technologique. Les dispositifs les plus courants sont les vannes de spin, qui permettent de sélectionner les électrons d'un spin donné lors du passage d'un courant électrique, en fonction du champ magnétique appliqué. On obtient ainsi un effet de magnétorésistance "géante". Ces systèmes servent à fabriquer des capteurs magnétiques intervenant notamment dans les têtes de lecture des supports d'enregistrement (disques durs, bandes, etc.).

En outre, du fait de la dimensionnalité réduite, les propriétés des couches minces sont souvent différentes de celles du volume. Par exemple, une couche de 4 à 6 plans de BaTiO_3 n'est pas ferroélectrique, contrairement à l'oxyde en volume [Jun03].

Le terme générique de "couche mince" peut impliquer différentes épaisseurs, allant de quelques microns (couches épaisses) à quelques nanomètres (couches "minces" à proprement parler), voire à quelques angströms (couches dites "ultramincées").

Nous détaillons ici quelques propriétés très exploitées que possèdent les couches

minces de certains oxydes. On trouvera de plus amples détails sur les couches minces d'oxydes et leur croissance dans la référence [Cha00].

Barrières isolantes. Dans les dispositifs formés de multicouches, on a souvent besoin d'introduire des barrières isolantes. De nombreux oxydes sont alors susceptibles de remplir ce rôle : MgO , Al_2O_3 , SrTiO_3 , SiO_2 sont parmi les plus utilisés, et on utilise l'un ou l'autre selon la structure cristalline et le paramètre de maille du substrat sur lequel on désire l'épitaxier (par exemple, MgO et SrTiO_3 sont cubiques, Al_2O_3 est hexagonal).

Barrières tunnel. De faibles épaisseurs d'oxydes sont utilisées pour produire des barrières tunnel : ce sont des couches isolantes très minces (pas plus d'une vingtaine d'angströms) à travers lesquelles le courant passe néanmoins par effet tunnel en vertu de leur faible épaisseur. Encore une fois Al_2O_3 , SrTiO_3 et MgO sont largement utilisés : Al_2O_3 est très exploité dans les multicouches qui mettent en jeu des métaux de transition de structure cubique à faces centrées (Co, Au, Pt) car la direction de croissance est une direction $\langle 111 \rangle$ qui permet une bonne épitaxie de cet oxyde. SrTiO_3 est utilisé dans les dispositifs mettant en jeu des manganites comme matériau ferromagnétique.

Propriétés magnétiques. Les oxydes peuvent présenter une multitude de comportements magnétiques : certains sont ferromagnétiques (manganite : $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_3$), d'autres antiferromagnétiques (NiO , CoO , FeO), d'autres ferrimagnétiques (Fe_2O_3 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), d'autres enfin diamagnétiques (MgO , SrTiO_3 , SiO_2). Les oxydes ferro et ferrimagnétiques sont utilisés dans les vannes de spin. Les oxydes antiferromagnétiques sont utilisés pour former un couplage d'échange avec une couche ferromagnétique dans le but de la "durcir" (augmenter son champ coercitif) en créant un champ magnétique donné, retourner l'aimantation d'une couche ferromagnétique sans retourner l'aimantation des autres.

Propriétés ferroélectriques. Enfin, certains oxydes ont des propriétés ferroélectriques, notamment certains oxydes de structure pérovskite (par exemple, BaTiO_3). On utilise ces propriétés pour la création des mémoires ferroélectriques.

Les surfaces d'oxydes présentent elles aussi un grand intérêt : un oxyde peut être utilisé comme substrat dans des dispositifs pour son inertie du point de vue des propriétés de transport. Un dispositif doit bien entendu être "déposé" sur une surface qui lui sert de point de départ. Il est intéressant dès lors d'avoir à sa disposition des substrats "inertes" qui ne perturberont pas les propriétés désirées du dispositif. Les oxydes MgO , Al_2O_3 sont de bons candidats (ce sont de forts isolants totalement diamagnétiques). En outre, le substrat peut être choisi de façon à ce que la couche déposée ait une bonne qualité cristalline (épitaxie) et soit ou non contrainte d'une certaine façon pour obtenir telle ou telle propriété. Tel substrat peut

être également choisi pour ses propriétés d'adhésion avec la couche à déposer, qui font que la croissance sera ou non bidimensionnelle.

D'autre part, les surfaces d'oxydes peuvent former des catalyseurs très intéressants pour certaines réactions chimiques cruciales du point de vue industriel ou environnemental. La surface parfaite $\text{MgO}\{001\}$ possède quant à elle une réactivité assez faible, par exemple vis-à-vis de l'adsorption du dioxygène. En revanche, la même surface, sur laquelle on a généré des défauts de stœchiométrie (lacunes d'oxygène, par exemple), devient très réactive vis-à-vis de cette adsorption. Il devient donc intéressant, du point de vue catalytique, de pouvoir étudier et fabriquer des surfaces défectueuses. Certains travaux expérimentaux concernent même l'amélioration des méthodes destinées à produire des surfaces défectueuses, riches en lacunes par exemple [Pet99].

1.3. Processus élémentaires de la croissance épitaxiale

On peut considérer la croissance comme l'ensemble des processus élémentaires atomiques qui se produisent sur la surface. Ces processus atomiques sont thermiquement activés [Rat03]. Les processus élémentaires typiques intervenant pendant la croissance sont montrés schématiquement sur la figure 1.1. Les atomes sont déposés sur un substrat avec

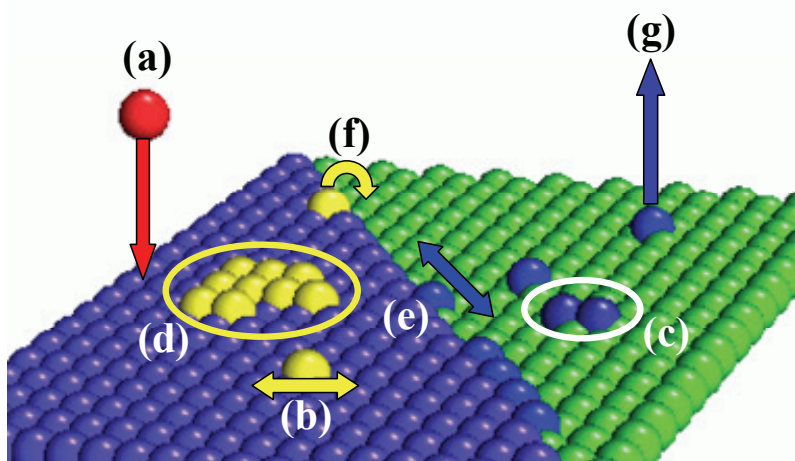


Figure 1.1 – Les processus élémentaires typiques intervenant lors de la croissance.

un flux de dépôt F (a). Les atomes deviennent des adatoms et ils peuvent diffuser avec une constante de diffusion D (b). Les adatoms peuvent en rencontrer d'autres pour former un dimère (début de la nucléation) (c), ou pour s'attacher à un cluster (îlot, agrégat) existant (d). Un adatome lié au bord d'un cluster peut diffuser le long du bord du cluster (e). Un adatome au bord d'une marche peut tomber sur la terrasse inférieure ("downward diffusion" / diffusion descendante) (f). Certains adatoms peuvent s'évaporer de la surface (g).

1.4. Méthodes de croissance des couches minces d'oxydes

Les couches minces peuvent être obtenues par divers procédés. Il existe deux familles principales : PVD (physical vapor deposition / dépôt physique en phase vapeur) et CVD (chemical vapor deposition / dépôt chimique en phase vapeur). Néanmoins, la méthode la plus utilisée est la MBE (Moléculaire Beam Epitaxy / Epitaxie par Jet Moléculaire) qui est en dehors de ces deux familles [Art02]. Ce procédé consiste simplement à porter à haute température dans une chambre sous ultravide un échantillon du matériau que l'on souhaite déposer (pour les alliages, on chauffe souvent les différents éléments séparément) : une vapeur se forme et les atomes ou molécules qui la constituent se déposent sur le substrat placé à proximité. Dans le cas des oxydes métalliques, on procède plutôt en évaporant le métal lui-même et en injectant de l'oxygène dans la chambre en cours de croissance sous forme atomique ou moléculaire. Les doses d'oxygène injecté doivent être déterminées avec soin pour aboutir à l'oxyde souhaité, ce qui peut s'avérer délicat surtout lorsque le métal présente plusieurs degrés d'oxydation possible (par exemple, Fe).

La MBE des couches d'oxydes peut être réalisée à partir de trois types de sources de gaz [Vas00]:

- 1) L'évaporation directe de l'oxyde (peut être effectué par un bombardement électronique de l'oxyde).
- 2) L'évaporation du métal et co-dépôt d'un courant oxydant de jets de gaz moléculaire d'O, O₂, O₃, O⁺, etc.
- 3) L'évaporation de l'oxyde complet par un courant oxydant sur le substrat.

Dans le cas de la croissance de l'oxyde de magnésium par MBE, on peut avoir, normalement, trois sources. Le dépôt moléculaire qui est réalisé par un jet de MgO. La croissance à l'aide de Mg et O qui donne la réaction suivante : $\text{Mg} + \text{O} \rightarrow \text{MgO}$. Les jets de Mg et d'O₂ et leur séquence de réactions ($\text{Mg} + \text{O}_2 \rightarrow \text{MgO}_2$, $\text{MgO}_2 + \text{Mg} \rightarrow (\text{MgO})_2$) donnent aussi la croissance des couches de MgO.

La façon dont un matériau donné va croître sur un substrat donné est fortement dépendante de plusieurs paramètres [Vil95] :

- 1) Les structures cristallines des deux matériaux et leur différence relative de paramètre de maille, communément appelée désaccord paramétrique. En général, un matériau s'épitaxie mieux si le désaccord paramétrique est faible... mais bien des surprises peuvent apparaître.
- 2) L'énergie de formation des différentes surfaces du matériau déposé détermine en général l'orientation de croissance ou le facettage éventuel de la surface finale obtenue.

3) L'énergie de formation de l'interface joue un rôle dans le mode de croissance (voir la figure 1.2). Si le matériau déposé "mouille" bien le substrat, on aura une croissance bidimensionnelle (couche par couche, ou de Frank-Van der Merve). Dans le cas contraire, on aura une croissance en îlots (Volmer-Weber). Un type intermédiaire existe, dans lequel on voit s'amorcer une croissance couche par couche, suivie d'une croissance en îlots (croissance de type Stranski-Krastanov).

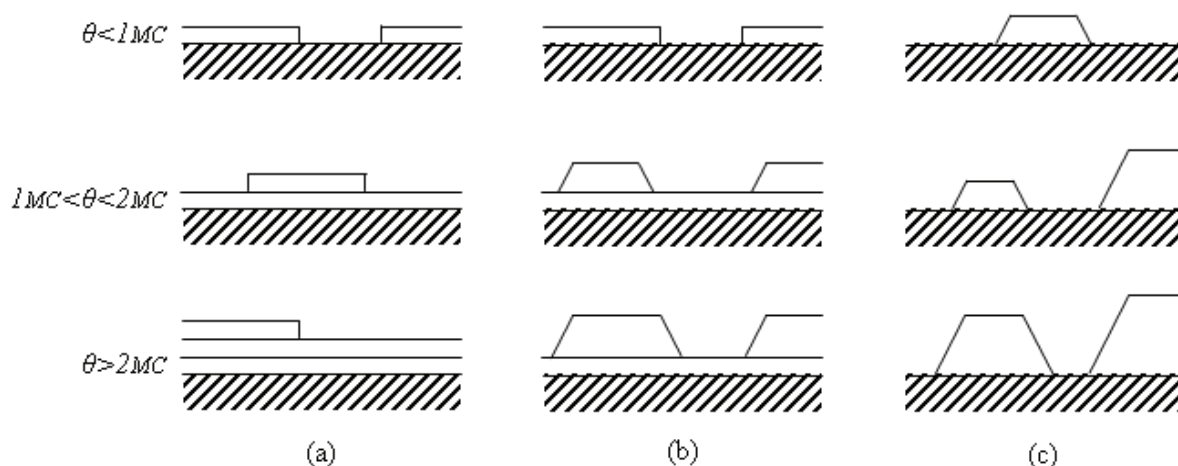


Figure 1.2 – Représentation schématique des trois modes de croissance : Frank-Van der Merve (a), Stranski-Krastanov (b), Volmer-Weber (c). θ est la couverture en monocouche (MC) [Ven84].

1.5. L'oxyde de magnésium et sa croissance expérimentale

L'oxyde de magnésium a été étudié en tant que couche mince, déposée par MBE et d'autres techniques expérimentales sur des substrats de métaux élémentaires, de semi-conducteurs, d'oxydes magnétiques etc. Il a aussi été largement utilisé comme substrat.

Historiquement, MgO est la première couche mince d'oxydes que l'on a fait croître sur un substrat métallique [Cha00], il sert aussi de substrat pour les couches métalliques. MgO a une structure cubique, centrosymétrique, et son paramètre de maille est égal à 4.21 Å à la température ambiante. L'oxyde de magnésium possède la particularité d'être un très bon isolant avec un gap d'environ 8 eV, et c'est un matériau totalement diamagnétique. La croissance de MgO sur un substrat conducteur est donc intéressante [Cor94, Pet99, Wol99, Wol01, Kim02, Fer05, Min07, Kim09].

Parmi les métaux élémentaires, Ag et Au ont les paramètres de maille les plus proches de celui de MgO (4.07 Å et 4.08 Å, désaccord paramétrique à MgO de 3.4% et 3.2%) et ils ont également le même type de structure. De nombreuses études expérimentales ont été effectuées sur des substrats d'argent{100} [Pet99, Wol99, Wol01, Fer05]. Des couches de MgO ont été élaborées dans l'intervalle de températures de 300–470 K par évaporation de Mg

dans une atmosphère d'O₂ suffisamment riche pour assurer une oxydation complète du magnésium. La croissance est bidimensionnelle (Frank-Van der Merve). Dans les cas de l'hétéroépitaxie de Au, Au est déposé sur un substrat d'oxyde de magnésium [Ste07, Sim08].

Le métal élémentaire suivant qui convient comme substrat pour MgO est le molybdène [Cor94, Gal95, Kim02, Min07]. Le paramètre de maille de Mo est égal à 3.14 Å, le désaccord paramétrique est plus important. Malgré cela, la croissance se fait encore couche par couche. Les couches minces ont été élaborées dans les mêmes conditions expérimentales que celles décrites précédemment sur substrat Ag{001}. Les références donnent des températures très variées pour le dépôt : de 100 K à 1100 K.

Un sujet également courant est la croissance des multicouches de MgO et des métaux élémentaires aux propriétés magnétiques et de conduction tels que Fe, Pt, Pd, Cu, Co, Ni ou leurs alliages [Kat00, Kla01, Cho06, Wei06, Bus07, Ito07, Kad08, Kim09, Nar09]. La croissance observée est aussi bidimensionnelle. L'élaboration des couches de MgO a été obtenue par évaporation de MgO ou par évaporation de Mg dans une atmosphère d'O₂ à des températures comprises entre 300 K et 700 K.

Les semi-conducteurs ont une structure différente de celle de MgO et le désaccord paramétrique est important. Néanmoins, un grand nombre de dispositifs contiennent des structures hétéroépitaxiales de semi-conducteurs et de MgO [Put99, Yoo99, Put00, Che05, Bak07, Kim07, Mak08]. Les conditions de température de la croissance des couches de MgO sur un substrat semi-conducteur varient de 400 K à 1100 K.

La croissance hétéroépitaxiale entre MgO et d'autres oxydes binaires de structure NaCl ou d'oxydes de structure pérovskite a également été étudiée [Agu98, Tak99, War01, Lan03, Li07]. Parmi eux, les oxydes de nickel et de cobalt (cubique à faces centrées) ont les paramètres de maille les plus proches de celui de MgO (4.18 Å et 4.26 Å, désaccord paramétrique à MgO de 0.9 et 2.2%). NiO est antiferromagnétique tandis que CoO est ferromagnétique. Des hétérostructures CoO-NiO-MgO peuvent être utilisées dans les vannes de spin [War01].

La structure et la morphologie d'une couche mince qui sert de substrat peuvent influencer les propriétés des couches minces crûes sur ce substrat [Yos97]. Pour MgO, qui est largement utilisé comme substrat, la croissance homoépitaxiale a un intérêt appliqué [Fan01].

Les couches de MgO ont été déposées par différentes techniques : "electron beam evaporation", MBE, "atomic layer deposition", "rf-sputtering", "laser beam evaporation", CVD, etc. La vitesse de la croissance était, généralement, égale à plusieurs monocouches par seconde. L'épaisseur des couches obtenues varie de 1 monocouche à quelques centaines de

nanomètres. Le domaine de températures des études expérimentales qui n'est pas lié à la méthode de croissance choisie peut s'étendre de 100 K à 1100 K.

1.6. Modélisation de la croissances des couches minces d'oxydes

La modélisation de la croissance des couches minces est un domaine moins pratiqué que la croissance expérimentale, mais elle n'est pas un sujet totalement récent. Néanmoins, les échelles de temps et d'espace qui peuvent être atteintes aujourd'hui surpassent beaucoup celles d'il y a dix ans. De plus, la plupart des simulations de la croissance homoépitaxiale et hétéroépitaxiale traitent de systèmes à base de semi-conducteurs ou de métaux, tandis que les oxydes sont parmi ceux les moins étudiés.

Dans la littérature, on trouve facilement de nombreux travaux sur la croissance de semi-conducteurs comme Si [Lev98] (et son oxydation [Hem09]) ou GaAs [Ish99, Kaw99, Faz09] et de métaux comme Ag et Cu [Mot98, Pom02, Zha04]. Dans la majorité des cas, c'est la croissance homoépitaxiale avec un seul type d'atomes dont la modélisation inclut le dépôt, l'évaporation et la diffusion des atomes. La modélisation d'un système comme GaAs avec deux types d'atomes n'est pas très différente. En effet, le dépôt et la diffusion de chaque type d'atomes sont considérés l'un après l'autre, et on construit séparément et alternativement les couches de cations et les couches d'anions.

Les modèles de la croissance des oxydes sont plus variés par rapport à ceux des métaux et semi-conducteurs. Cette diversité est conditionnée par le nombre de types d'atomes (deux ou trois), le dépôt à partir des différentes espèces atomiques ou moléculaires, les mécanismes complexes de diffusion, et les réactions chimiques qui peuvent être une conséquence de la diffusion ou du dépôt.

Commençons par MgO qui est notre objet d'étude. Kubo et *al.* [Kub97] ont déterminé les paramètres d'un potentiel empirique qu'ils ont utilisé pour le dépôt de 32 molécules de MgO sur un substrat (8×8 sites²) de MgO{001}. La croissance simulée par DM a été observée couche par couche. Sans analyser les mécanismes de diffusion, ils constatent que les molécules sont plus actives sur la surface à haute température (1000 K) qu'à basse température (300 K). Une étude détaillée et complète à l'aide d'une approche *ab initio* et du potentiel interatomique de Matsui [Mat89] a été réalisée par Geneste et *al.* [Gen03, Gen05, Gen09] sur la diffusion d'une molécule de MgO adsorbée, des atomes de Mg, O et O₂ sur une surface de MgO{001}. Un résultat important est la description de quatre mécanismes de diffusion de la molécule de MgO : rotation de Mg autour de O, rotation de O autour de Mg, échange de Mg de la molécule adsorbée avec un Mg de surface et diffusion moléculaire (déplacement simultané des deux atomes) sur une surface parfaite comme sur une surface

avec marches monoatomiques (détails présentés dans le chapitre 4). Dans les simulations, ainsi que pour les croissances expérimentales, l'oxyde de magnésium est souvent utilisé comme substrat. En premier lieu, il s'agit de l'épitaxie de métaux simples sur la surface de $\text{MgO}\{001\}$ tels que l'argent ou le cuivre [Zhu04, Oua05, Zav05, Fuk06] ou encore le palladium [Ver03, Xu07, Lon08]. MgO est aussi utilisé pour étudier l'interaction entre des gaz (CO_2 , D_2) et des surfaces ioniques [Dau06, Daw09].

Nous avons également trouvé plusieurs travaux qui concernent d'autres oxydes binaires de structure NaCl . Harris et *al.* [Har04, Har05] ont utilisé la méthode de "Temperature Accelerated Dynamics", qui peut être une alternative à la méthode de MCC pour les toutes premières étapes de la croissance, dans l'étude de la croissance homo et hétéroépitaxiale de BaO et SrO . Il ressort de leurs résultats que des mécanismes de diffusion de la molécule adsorbée comme l'échange et la diffusion moléculaire sont communs à la croissance épitaxiale des oxydes binaires de structure NaCl . Le travail de Mohn et *al.* [Moh09] (DFT et potentiels de paires) montre que la croissance hétéroépitaxiale entre deux oxydes du même type, mais avec un désaccord paramétrique important (CaO sur SrO ou BaO), ne donne pas une couche complète qui couvre le substrat : les clusters se cassent à partir d'une certaine taille. Dans ces travaux, ils modélisent un dépôt simple à partir de molécules (e.g. SrO) qui peut être réalisé, par exemple, par MBE ou par "electron beam evaporation". Ces modèles sont caractérisés par une contribution importante et complexe de la diffusion.

On trouve également des modèles où la contribution de la diffusion n'est pas très importante, voire même absente. Mazaleyra et *al.* [05] ont proposé une nouvelle méthode de MCC pour le dépôt (atomic layer deposition, ALD) de l'oxyde d'aluminium sur $\text{SiO}_2/\text{Si}\{100\}$ à partir de $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ et H_2O comme précurseurs. Dans leur cas, l'oxyde d'aluminium est accueilli sur un réseau rigide de structure spinelle (certains sites restent vides) avec finalement une stœchiométrie proche de Al_2O_3 . Leur modèle est basé sur un système complexe de plusieurs mécanismes de dépôt des précurseurs. Iskandrova et *al.* [Isk07] ont simulé la croissance homoépitaxiale de HfO_2 (structure fluorine) aussi par ALD. Cette méthode de MCC repose sur le dépôt de précurseurs tels que HfCl_4 et H_2O et leurs réactions chimiques avec des centres variés de réaction sur la surface. Ils étudient dans ce travail l'évolution de la rugosité des couches minces et trouvent que la croissance des couches minces par ALD diffère de celle par dépôt physique en phase vapeur.

La simulation des oxydes de structure perovskite est aussi un sujet intéressant [Sue05, Yu06, Zha06]. Suewattana et *al.* [Sue05] décrivent une méthode originale de MCC incluant les interactions coulombiennes à longue portée. Il n'y a que l'adsorption et l'évaporation dans

leur modèle. Néanmoins, le choix du site de dépôt n'est pas complètement aléatoire. Ils déterminent le hamiltonien du système pour calculer la probabilité d'adsorption/évaporation de chaque site de la surface. Zhang et *al.* présentent une simulation par MCC de la croissances de couches minces de SrTiO_3 . Pour éviter l'évaporation pendant la croissance et la formation d'une maille de ABO_3 , ils proposent une source moléculaire idéale d'un mélange de SrTiO_3 , SrO et TiO_2 . Dans leur modèle chacune de ces espèces occupe un site. Les événements du MCC sont le dépôt, la diffusion et la formation des molécules de SrTiO_3 . Ils indiquent que la formation des molécules de SrTiO_3 augmente avec la température.

Nous mentionnons que parmi les simulations par MCC citées (des oxydes mais aussi des semi-conducteurs et des métaux) seulement deux modèles ne sont pas des modèles "solid-on-solid" (pas de lacunes, pas d'interstitiels). Dans son travail sur la croissance et la caractérisation les couches minces de GaSb sur GaAs par la méthode de MCC, Fazouan et *al.* ont intégré dans leur modèle des atomes interstitiels [Faz09]. Xu et *al.* ont utilisé la méthode de MCC pour simuler le dépôt de palladium et la formation de clusters sur une surface de $\text{MgO}\{100\}$ [Xu07]. Ils ont introduit des lacunes d'oxygène dans la surface de MgO pour voir leur influence sur le processus de la nucléation.

Chapitre 2

Méthodes de simulation

2.1. Introduction

Un sujet de recherche définit les méthodes de simulation numérique adaptées, comme les méthodes expérimentales. Les différentes méthodes de simulation numérique servent à l'étude d'objets ou de systèmes d'origines, de tailles et de durées de vie différentes. Se fondant sur les critères de taille et de durée de vie des objets de la modélisation, on divise les méthodes de simulation en trois groupes : le régime microscopique, le régime mésoscopique et le régime macroscopique. La figure 2.1 montre les méthodes liées à ces régimes. La

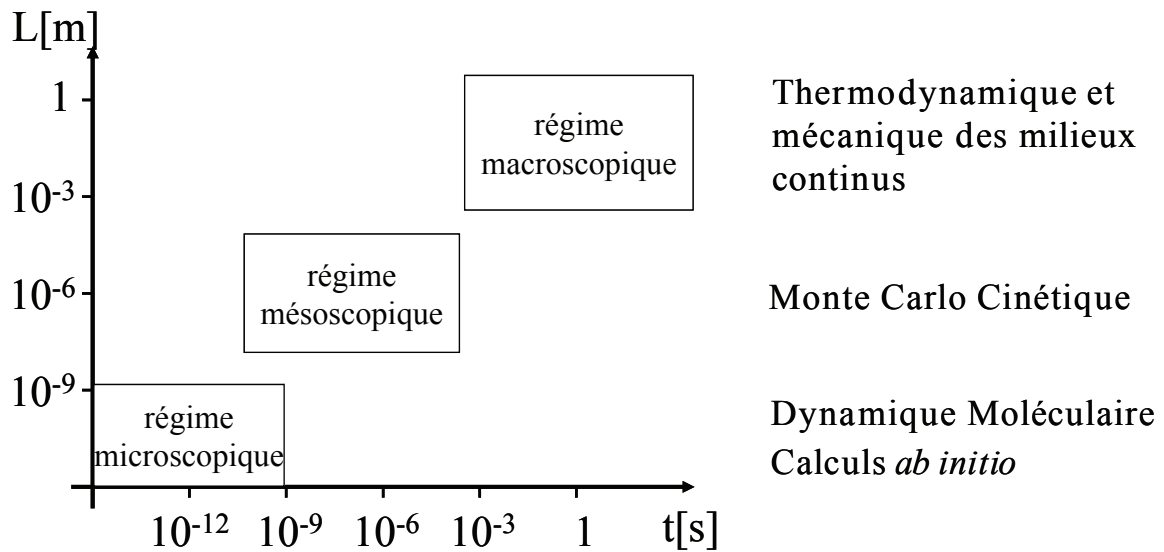


Figure 2.1 – Les méthodes de simulation numérique dans les échelles de temps et d'espace.

croissance des couches minces a des paramètres espace-temps qui correspondent au régime mésoscopique. Alors, la méthode qui convient est le Monte Carlo cinétique. La croissance cristalline est constituée de nombreux processus atomiques. Pour construire un modèle réaliste, on a alors également besoin d'au moins l'une des deux méthodes du régime microscopique de la figure 2.1. Nous avons en fait utilisé les résultats obtenus par ces deux méthodes, car elles sont complémentaires.

La figure 2.2 présente un schéma qui montre les liens, entre ces méthodes, menant à la modélisation de la croissance de MgO. La pertinence des résultats des simulations à

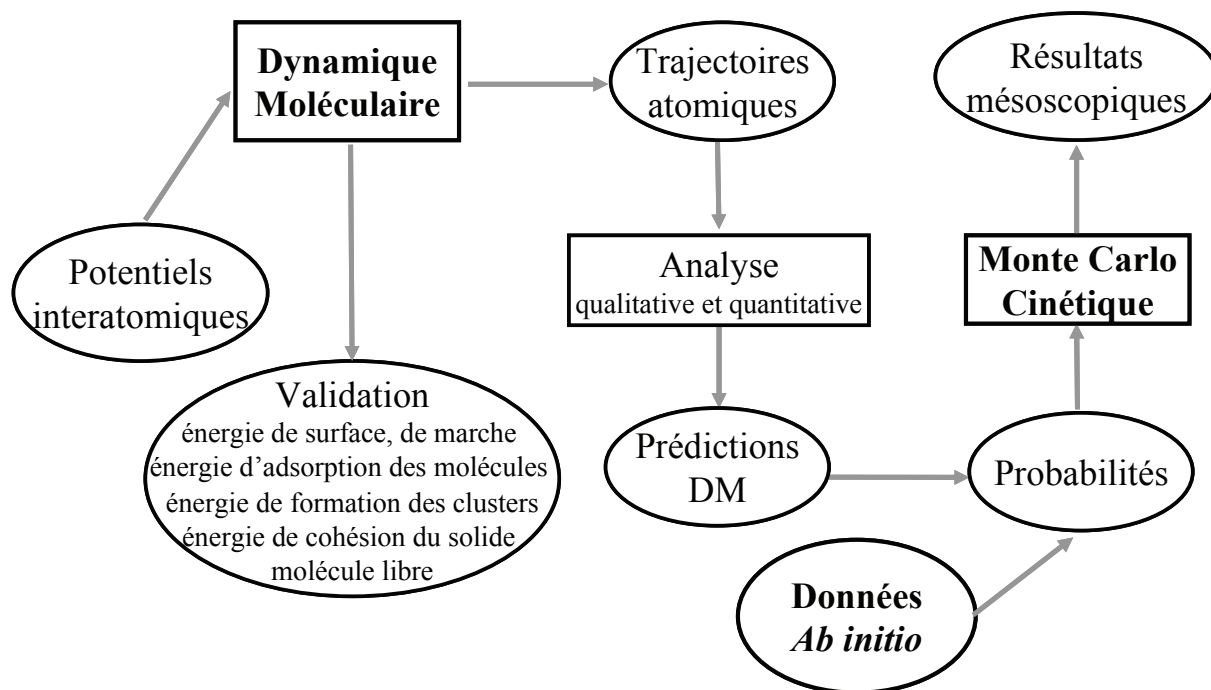


Figure 2.2 – Modélisation de la croissance de MgO aux échelles atomique et mésoscopique.

l'échelle atomique dépend de la qualité du potentiel interatomique qui doit donc être choisi ou ajusté avec soin. Pour l'atteindre, le potentiel doit être validé. La validation peut être obtenue par comparaison des résultats de DM du potentiel testé aux résultats de calculs *ab initio*. Si le potentiel est validé, ce qui veut dire qu'il reproduit le comportement du matériau de façon satisfaisante, on peut poursuivre le travail et calculer de nouvelles propriétés physiques.

Les méthodes de la DM et de la DFT sont des sources des données nécessaires à la mise en œuvre du MCC qui permet de réaliser des simulations sur des échelles d'espace et de temps inaccessibles par les deux premières techniques. Le grand avantage de la DM comme source de probabilités pour la modélisation par MCC est la possibilité de découvrir des mécanismes et d'analyser le comportement des atomes et des molécules. Les probabilités des événements intervenant dans le MCC peuvent être obtenues par les deux méthodes. Avec la méthode de la DM, on les obtient par une mesure directe des fréquences des événements (calcul dynamique; $T \neq 0$ K). Avec les méthodes *ab initio*, on obtient la probabilité par l'énergie totale du système calculée pour une séquence de configurations atomiques reproduisant la barrière d'activation associée à un événement (généralement il s'agit de calculs statiques à $T=0$ K).

Plus de la moitié de ce chapitre est consacrée à la méthode de Monte Carlo cinétique, parce que cette méthode nous a demandé la création d'un code adapté, et qu'elle joue un rôle primordial dans ce travail. Les bases et les algorithmes de la DM et des calculs *ab initio* sont bien connus. Nous nous sommes donc limités à un bref rappel de ces méthodes et de leurs

applications à la croissance de MgO. On mentionne que les calculs *ab initio* ont été réalisés par Grégory Geneste et Fabio Finocchi [Gen03, Gen05, Gen09]. Ces résultats ont été en partie utilisés pour nos simulations par DM et par Monte Carlo cinétique.

2.2. Monte Carlo Cinétique

2.2.1 Méthode de Monte Carlo : principe général.

De nos jours, on associe la méthode de MC aux ordinateurs, mais les idées d'utilisation du tirage de nombres aléatoires pour des calculs approchés sont apparues à la fin du XVIII^{ème} siècle. Il s'agit de l'expérience du Comte de Buffon [Buf77] qui permet d'estimer la valeur du nombre π par les jets aléatoires d'une aiguille sur un parquet de lattes de bois dont les fentes sont équidistantes. Il est intéressant de remarquer que les idées du MC ne se sont réellement développées qu'après l'année 1944 dans le cadre du travail sur la bombe atomique. John von Neumann avait proposé d'utiliser les ordinateurs et la théorie des probabilités pour la résolution de problèmes appliqués. Le premier travail réalisé à l'aide de cette approche revient à Metropolis et Ulam [Met49].

Les problèmes traités par les méthodes de Monte Carlo concernent de nombreux domaines numériques. Ces méthodes sont efficaces pour l'estimation numérique des intégrales multidimensionnelles [Ren93] qui ne peuvent pas, en général, être calculées analytiquement, et sont hors de portée des méthodes numériques traditionnelles. La deuxième application est la simulation des processus de diffusion en mécanique statistique et en physique de la matière condensée [Kan02]. La détection et l'émission de particules (neutrons, photons, particules chargées) pendant leur déplacement dans les systèmes hors équilibre sont un autre domaine important d'applications [Gou88, Her90, Bin88, Lew93]. La modélisation de la croissance cristalline, de l'implantation ionique, des effets d'irradiation et d'autres systèmes hors équilibre repose souvent sur la génération de nombres aléatoires. Par exemple, dans les modèles de diffusion de surface, comme la croissance cristalline, c'est un nombre aléatoire qui détermine la direction de migration d'une particule.

2.2.2 Monte Carlo Metropolis

La méthode de MC Metropolis a été introduite en physique de la matière condensée par Metropolis et *al.* en 1953 [Met53]. Cette méthode permet l'estimation des moyennes de grandeurs physiques données par la formulation de Gibbs de la mécanique statistique sous la forme d'intégrales multidimensionnelles. On génère des configurations successives qui constituent une chaîne de Markov, puisque la nouvelle configuration provient directement de la précédente sans prise en compte de l'historique des états du système. On échantillonne en

privilégiant les régions où le facteur de Boltzman ($\exp(-U/k_B T)$), c'est-à-dire la densité de probabilité de l'ensemble canonique dans cet espace, est plus élevé. La probabilité d'une configuration particulière d'énergie potentielle U_i est alors proportionnelle à $\exp(-U_i/k_B T)$, autrement dit l'acceptation d'une configuration de la chaîne de Markov est pondérée par une fréquence proportionnelle au facteur de Boltzman. Une propriété d'équilibre est alors obtenue comme une moyenne simple sur les configurations acceptées. Cette exploration de l'espace des configurations, en suivant l'algorithme de Metropolis, constitue le premier cas d'échantillonnage suivant l'importance en mécanique statistique. Elle est encore largement utilisée de nos jours parce qu'elle représente un moyen simple et relativement efficace d'obtenir des moyennes de grandeurs physiques dans un ensemble statistique. Il est important de noter que ces moyennes sont obtenues malgré l'incapacité de connaître explicitement la densité de probabilité normalisée de l'ensemble considéré. Les estimations directes de l'énergie libre (entropie, énergie libre de Helmholtz, enthalpie, enthalpie libre) sont ne peuvent pas être obtenues alors que les différences d'énergies libres (correspondant à des rapports de densités de probabilité) sont accessibles et font l'objet de méthodes particulières.

2.2.3 Interprétation cinétique du MC

L'algorithme de Metropolis a été développé principalement pour obtenir les propriétés d'équilibre d'un système physique. Cette approche dépend des probabilités de transition entre les états du système i et j . La probabilité de transition, v_{ij} , peut être traitée comme la fréquence de transition et être tracée en fonction du temps au lieu du pas MC numéro i . Néanmoins, des fréquences de transition, qui sont proportionnelles aux probabilités de transition de Metropolis, ne sont pas physiques et ne fourniront pas la cinétique d'un système réel. Le Monte Carlo Cinétique (MCC) est analogue au MC d'équilibre, mais avec des fréquences de transitions appropriées. On peut l'appliquer aux systèmes à l'équilibre, comme aux systèmes hors équilibre.

La base pour les méthodes de Monte Carlo cinétiques [Bin88] est la théorie de l'état de transition (TST / Transition State Theory) [Eyr35, Gla41]. Cette théorie décrit la fréquence d'une transition au cours d'une réaction chimique entre les états initial A et final B du système (voir figure 2.3). L'estimation de la vitesse de transition entre l'état A et l'état B est décrit par la constante de vitesse :

$$k_{A \rightarrow B} = C \exp(-E_a/k_B T) \quad (2.1)$$

où C est la fréquence à laquelle le système atteint l'état de transition, E_a est la hauteur de la barrière d'activation, k_B est la constante de Boltzmann et T est la température. L'équation 2.1 est l'équation fondamentale pour toutes les méthodes de Monte Carlo cinétiques.

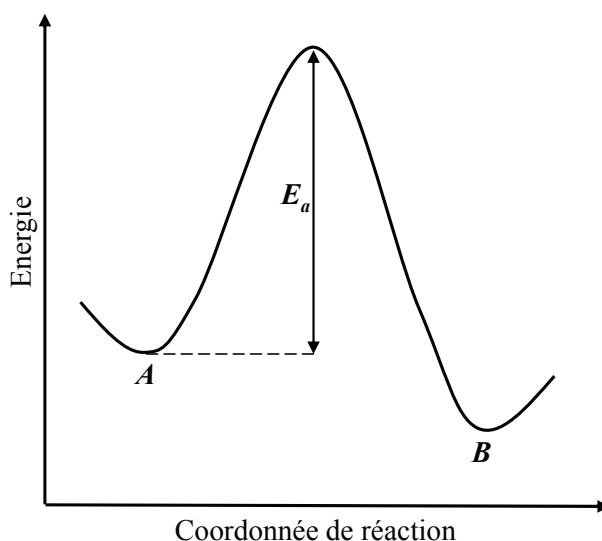


Figure 2.3 – Théorie de l'état de transition.

La méthode de MCC a deux formes essentielles. La première est le MCC sur réseau rigide [Bor75, Gil76-2, Gil76-1, Swe86, Dal03] qui est bien adapté pour modéliser les couches minces et la croissance cristalline ou les réactions catalytiques sur une surface. On remarquera qu'il s'agit des processus hors équilibre. Ce Monte Carlo cinétique est basé sur la simplification du modèle à un réseau cristallin, où les atomes sont confinés à occuper les sites d'un cristal parfait. Les énergies potentielles du MCC sur réseau rigide (MCCRR) peuvent être obtenues à partir des potentiels interatomiques empiriques déjà utilisés en simulation par DM ou de modèles dans lesquels on dénombre les liaisons (modèle d'Ising). Habituellement, les interactions sont limitées aux voisins les plus proches.

L'efficacité des méthodes de MCCRR dépend de la disparité des différentes vitesses des déplacements atomiques. Dans le cas des couches minces, les modèles sont faits pour suivre l'évolution des événements de la croissance et de la morphologie de la surface, les simulations doivent alors correspondre au temps réel du dépôt. Il s'agit d'un temps de l'ordre d'une seconde et plus. Cependant, il est également nécessaire d'inclure tous les mouvements de diffusion qui prennent beaucoup de temps de calcul pour déplacer les adatoms sur la surface.

La deuxième forme est le MCC continu ("off lattice") [Rob94, Law00] qui est bien adapté à la simulation de la diffusion de défauts comme les atomes interstitiels et les lacunes et leur recombinaison. Cette méthode sert notamment à la modélisation de l'implantation ionique et des effets d'irradiation.

2.2.4 Les algorithmes du MCC sur réseau rigide

On conclut des paragraphes précédents que notre intérêt porte sur le MCCRR. Dans tous les cas, on travaille avec un système de taille limitée – un réseau avec L^d sites, où d est la dimension de l'espace. De plus, les différents événements atomiques sont incorporés dans les modèles. Les processus sont marqués par la lettre a , par exemple, a = adsorption, désorption, diffusion, réaction *etc.* On propose que chaque événement a se produise avec un nombre limité de fréquences, $W_a(m)$, où m dépend de l'environnement local. $W_a(max)$ représente le maximum de $W_a(m)$ pour chaque a . Puis, on introduit $W_{tot} = \sum_a W_a(max)$, et on définit la probabilité $p_a = W_a(max)/W_{tot}$, donc $\sum_a p_a = 1$.

Il existe deux types génériques d'algorithmes du MCC appliqués au modèle sur réseau rigide [Eva05]. L'algorithme de base, pour le premier type générique, répète les étapes suivantes :

- 1) choisir un site j au hasard
- 2) choisir un événement a , avec la probabilité p_a
- 3) si la probabilité de l'événement a , $q_a = W_a/W_a(max) \leq 1$, où W_a est l'un des $W_a(m)$ avec m déterminé par l'environnement local du site j , est plus grande qu'un nombre tiré au hasard dans $[0,1]$, alors exécuter l'événement a ; sinon (l'événement est rejeté) aller à l'étape suivante
- 4) augmenter le temps physique de δt , où $L^d W_{tot} \delta t = 1$ et après un essai par site le temps physique augmente de $1/W_{tot}$
- 5) retourner à l'étape (1)

Cet algorithme mène à une évolution cinétique qui est correcte, mais la procédure peut être très lente s'il y a beaucoup de rejets. Bortz *et al.* [Bor75] (BKL) ont proposé d'éliminer tous les mouvements rejetés et donc de réduire le temps de calcul. Soit $N_a(m)$ le nombre de particules qui peuvent participer à l'événement a avec la fréquence $W_a(m)$. La fréquence totale de cet événement a est alors $R_a(m) = W_a(m)N_a(m)$. On somme sur tous les événements et on obtient $R_{tot} = \sum_a \sum_m R_a(m)$.

Les étapes de l'algorithme de BKL, qui est le deuxième type générique, sont les suivantes :

- 1) mettre à jour la liste des particules pour chaque événement a possible
- 2) choisir au hasard un sous-événement (a,m) avec la probabilité $p_a(m) = R_a(m)/R_{tot}$
- 3) choisir au hasard l'une des $N_a(m)$ particules de la liste étant capable d'effectuer ce mouvement MC

- 4) exécuter l'événement
- 5) augmenter le temps physique de δt , où $\delta t = I/R_{tot}$
- 6) retourner à l'étape (1)

L'algorithme de BKL exécute toujours l'événement choisi. Donc, dans ce sens, l'algorithme est vraiment efficace. Néanmoins, il faut maintenir et faire la mise à jour des listes de particules de longueur $N_a(m)$ pour chaque sous-événement (a,m) .

Pour les grands systèmes, l'incrément de temps est petit. Ainsi, les algorithmes, qui viennent d'être décrits, fournissent une dynamique avec un temps presque continu. Ces algorithmes produisent automatiquement la distribution exponentielle du temps d'attente. Dans le MCC, le temps joue le rôle d'un marqueur qui caractérise l'ordre des états du système. En plus, il n'est pas obligatoire de lier le temps de la simulation au temps physique. On peut donc faire une substitution dans le calcul du temps, δt , pour recouvrir la distribution exponentielle. Ainsi, le temps peut être égal à $-\ln(\xi)L^d W_{tot}$ dans le cas de l'algorithme de base et à $-\ln(\xi)/R_{tot}$ pour l'algorithme de BKL, où ξ est un nombre aléatoire choisi uniformément dans $[0,1]$. On mentionne que la plupart des algorithmes utilisés pour la croissance des couches minces sont des algorithmes basés sur celui de BKL.

2.2.5 Algorithmes pour la croissance des couches minces

L'étape suivante est l'application des algorithmes de MCCRR à la croissance des couches minces. La croissance épitaxiale [Zha98] implique le dépôt aléatoire des adatoms et leur diffusion ultérieure. La diffusion des adatoms conduit à la formation d'îlots. Il y a plusieurs variantes pour incorporer ces événements dans une simulation basée sur les algorithmes de MCCRR.

Les modèles sur mesure. On focalise sur les événements atomiques essentiels qui sont décrits par quelques paramètres-clefs. Par exemple, on adoptera un modèle simple pour la croissance homoépitaxiale sur une surface $\{100\}$ d'un métal avec formation irréversible des îlots [Cas02]. La fréquence du dépôt est F , la fréquence des sauts atomiques est h . Les adatoms diffusent et forment de nouveaux îlots et agrandissent les îlots existants. Les atomes qui sont déposés sur les îlots diffusent jusqu'à la formation de nouveaux îlots ou jusqu'au bord de l'îlot. Dans le dernier cas, les atomes sautent vers le bas avec la fréquence h' . On n'a ainsi que trois événements dans ce modèle avec les fréquences h , h' et F . On pense naturellement à l'algorithme de type BKL avec une liste de tous les atomes sautant sur toutes les couches. Néanmoins, à la place de la mise à jour d'une liste séparée pour les atomes sautant vers le bas avec la fréquence h' , on peut choisir de les inclure dans une seule liste d'atomes sautant et

appliquer à cet événement la probabilité p_{bas} qui vient de la relation entre h' et h . Ainsi, on transforme l'algorithme selon la situation, le modèle est donc sur mesure.

Les modèles exacts. On décrit exactement la diffusion des adatoms en tenant compte des variations possibles de leur environnement local pendant et après la croissance. La barrière d'activation de diffusion dépend alors de l'occupation des sites voisins de l'atome. Dans le cas des surfaces d'adsorption métalliques de type $\{100\}$ du réseau cubique, l'environnement local est constitué d'une dizaine de sites atomiques. Alors, on a $2^{10}=1024$ environnements locaux possibles [Vot86, Meh99]. Il n'est pas faisable de déterminer autant de barrières d'activations. Mais la morphologie des couches minces n'est pas sensible à une telle précision sur les énergies d'activation. En effet, la plupart des différences entre les barrières avec l'environnement local sont si faibles qu'il est impossible de les calculer. On obtient alors un nombre raisonnable d'environnements locaux possibles. De plus, on n'a pas besoin d'inclure les barrières qui ont une hauteur très élevée, car de tels événements ont un temps d'attente très long et ne pourront pas se produire pendant la simulation. Mentionnons, que dans ces exemples, les barrières d'activation [Vot86, Meh99] ont été déterminées par une méthode *ab initio*.

Les modèles d'auto-apprentissage. Il existe beaucoup de configurations locales pour les adatoms qui diffusent, alors, on restreint la modélisation aux événements dominants. On commence donc avec un tableau de ces événements-clefs et, pendant la simulation quand on trouve un nouvel environnement local, on arrête la simulation. On calcule alors la nouvelle énergie d'activation dont on a besoin, on l'ajoute au tableau et on continue la simulation [Hen01, Tru05].

Les modèles hybrides. Dans ces modèles, l'attention se porte sur la densité des adatoms qui détermine la nucléation [Bar98, Rat02]. Cette approche, dans laquelle on ne suit pas tous les mouvements de toutes les particules, privilégie la formation réversible des îlots à haute densité d'adatoms qui diffusent. Néanmoins, les formes des îlots sont très sensibles au "bruit" du processus d'agrégation. On combine donc une description continue du dépôt, de la diffusion et de l'agrégation à une description atomique de l'évolution des formes des îlots [Rus04].

Nous avons parlé des modèles usuels et typiques de la croissance des couches minces, mais il existe, bien sûr, d'autres algorithmes qui reposent généralement sur les modèles de base présentés ci-dessus [Bar98, Mat99, Li03].

2.2.6 Rétrospective des simulations MCC des couches minces

Des milliers d'articles ont été publiés sur la simulation MC de la croissance des couches minces. Ils incluent une large gamme d'applications des couches minces et utilisent une grande variété de méthodes.

Les premières applications du MC à la simulation numérique de la croissance ont utilisé des modèles simples du dépôt sur une surface idéale. L'un des premiers est le travail de Young et Schubert [You65] qui ont simulé l'adsorption des multicouches (sans désorption ni migration) de tungstène sur un substrat de tungstène. Chernov et Lewis [Che67] ont réalisé des calculs de MC de la migration d'un cran pendant le dépôt d'un alliage binaire. Gordon [Gor68] a simulé l'adsorption de monocouches et la désorption de particules sur un réseau hcp de 10×10 sites². Abraham et White [Abr70] ont considéré l'adsorption de monocouches, la désorption et la migration des atomes sur un réseau carré de 10×10 sites² avec des transitions atomiques qui ont été modélisées d'une façon très proche de l'algorithme BKL [Bor75] (on remarquera que la publication d'Abraham et White est paru cinq ans avant la célèbre publication BKL). Leamy et Jackson [Lea71] et Gilmer et Bennema [Gil72] ont utilisé le modèle "solid-on-solid" (SOS) pour analyser la rugosité de l'interface entre le solide et la vapeur sur une couche mince à trois dimensions. Le modèle SOS représente la couche mince par des colonnes d'atomes, repérées par les coordonnées (x,y) , de hauteurs h sous la forme d'un tableau $h(x,y)$. Dans ce modèle, les colonnes sont pleines, les lacunes n'existent pas. Ce modèle permet de décrire la couche mince à trois dimensions à l'aide d'une matrice à deux dimensions qui donne la hauteur des colonnes.

Pendant des années, les méthodes de MCC ont été appliquées à différents matériaux et différentes technologies de dépôt. Ces travaux incluent des matériaux comme les métaux simples et les alliages métalliques, les semi-conducteurs et les oxydes, les nanotubes et les quasicristaux, et des technologies comme l'épitaxie par jet moléculaire (MBE), la physisorption et la chimisorption en phase vapeur (PVD et CVD), l'électrodéposition, le dépôt assisté par jet ionique (IBAD), le dépôt assisté par laser (LAD). On remarque qu'il existe peu de travaux sur des matériaux binaires, en particulier, du type oxyde qui sont le sujet de ce travail. A cause de sa relative simplicité, la méthode de MCCRR a été utilisée dans un grand nombre d'études. La méthode de MC peut aussi être combinée à d'autres techniques dans une même simulation pour créer une approche hybride [Rou92].

2.3. Dynamique Moléculaire

2.3.1 Dynamique Moléculaire classique

La méthode de la Dynamique Moléculaire (DM) [Ald56, All87] consiste à simuler l'évolution temporelle réelle d'un système à l'équilibre thermodynamique ou non. Les atomes du système, traités comme des masses ponctuelles en interactions mutuelles, sont supposés obéir aux équations de la mécanique classique. Les équations différentielles couplées régissant le mouvement des particules sont discrétisées (pas de temps δt) et ainsi transformées en équations algébriques qui sont résolues numériquement de façon itérative. A chaque itération, on calcule les nouvelles positions et vitesses de chaque particule en supposant les forces constantes dans l'intervalle de temps δt . On obtient alors le mouvement réel des atomes sous la forme d'une trajectoire et certaines grandeurs macroscopiques sont calculées à chaque pas (température, pression, contraintes *etc.*). On peut effectuer cette simulation soit à N (nombre de particules), V (volume) et E (énergie interne) constants (ensemble microcanonique), soit, par exemple, à N , V et T (température) constants (ensemble canonique). Les méthodes d'intégration utilisées en DM pour résoudre numériquement les équations du mouvement sont nombreuses [Ber86]. La plus utilisée est l'algorithme de Verlet [Ver67]. La mise en œuvre de cet algorithme ne fait pas intervenir les vitesses des particules mais requiert la connaissance de toutes les positions aux deux instants précédents. On doit donc se donner des conditions initiales à deux pas de temps successifs. Un programme de DM peut aussi réaliser de la "statique moléculaire". Il s'agit d'une minimisation de l'énergie potentielle d'un système cristallin comportant un défaut (lacune, surface, *etc.*). Le résultat attendu est la configuration (positions atomiques) d'équilibre du système considéré, à $T=0$ K [Bee72].

2.3.2 Choix du modèle d'interactions

L'interaction entre les particules définit leur comportement. Le choix du modèle d'interactions est à la base des calculs de DM et conditionne l'adéquation des simulations. Il existe deux groupes des modèles pour les systèmes ioniques : les modèles tenant compte de la polarisation des ions ("shell model") et les modèles d'ions rigides ("rigid-ion model" / RIM) où les charges des ions sont ponctuelles, constants et ne se distinguent que par leur signe. Désirant effectuer des calculs rapides sur de gros systèmes et des temps longs, nous avons choisi un modèle d'ions rigides. Dans les modèles RIM le potentiel interatomique peut être présenté sous la forme suivante [Gen09] :

$$V(r_{ij}) = q_i q_j / r_{ij} + A_{\alpha\beta} \exp(-r_{ij}/\rho_{\alpha\beta}) - (C_{\alpha\beta}/r_{ij}^6) \quad (2.2)$$

$V(r_{ij})$ est l'énergie potentielle d'une paire d'ions i et j qui interagissent. Chaque ion peut être soit de type α , soit de type β (dans notre cas $\alpha, \beta = \text{Mg}, \text{O}$). Le terme $q_i q_j / r_{ij}$ est la contribution des interactions coulombiennes, où q_i et q_j sont les charges des ions et r_{ij} est la distance qui les sépare. L'énergie coulombienne exacte de tout système soumis à des conditions aux limites périodiques est obtenue à l'aide de la sommation d'Ewald [Ewa21]. Les contributions non coulombiennes sont les deux derniers termes de l'expression (2.2) que l'on appelle le potentiel de paires de Buckingham, où A , C et ρ sont des paramètres positifs qui dépendent des espèces α et β de la paire d'ions (i, j) .

La littérature fournit notamment quatre modèles de RIM pour MgO [Mat89, She95, Kub97, Oka02]. Dans ces travaux, on trouve les valeurs des paramètres de l'expression (2.2). Les valeurs des charges ioniques sont assez disparates : Kubo ± 1.2 [Kub97], Matsui ± 1.4 [Mat89], Okada ± 1.56 [Oka02] et Shen ± 2 [She95]. Ces charges ont été calculées séparément par des méthodes *ab initio* (Kubo et Okada), ajustées pour reproduire des données expérimentales (Matsui) ou encore prises égales à la charge nominale des ions (Shen).

Les quatre potentiels interatomiques ont été testés [Gen2003, Gen2009] afin de déterminer celui qui reproduirait le mieux les résultats des calculs *ab initio* effectués sur les surfaces stœchiométriques $\text{MgO}\{001\}$. Dans ces travaux on trouve une comparaison entre les résultats des calculs réalisés à l'aide des quatre potentiels et les données *ab initio*. La comparaison a porté sur la charge ionique, la longueur de la liaison de la molécule libre, l'énergie de formation de la surface $\{001\}$, l'énergie de formation d'une marche, l'énergie d'adsorption d'une molécule, l'énergie de cohésion du cristal parfait et les énergies de formation de clusters de tailles variées. Manifestement, c'est le potentiel de Matsui qui donne les résultats les plus proches des calculs *ab initio*. Ce potentiel a donc été choisi tout d'abord pour simuler la diffusion de la molécule MgO à haute température [Gen03, Gen09] et d'examiner la stabilité des clusters stœchiométriques [Gen05]. L'aptitude du potentiel de Matsui à reproduire efficacement les résultats *ab initio* est partiellement due à la valeur de la charge des ions (± 1.4). En effet, le potentiel de Kubo (± 1.2) mène à une rupture trop facile de la liaison de la molécule de MgO, tandis que le potentiel de Shen (± 2) produit l'effet inverse, la molécule étant trop rigide. Néanmoins, la charge utilisée par Okada (± 1.56) est plus proche de la valeur *ab initio* (± 1.52 pour une molécule adsorbée) que celle de Matsui, mais les résultats sont moins bons. Ce n'est donc pas seulement la valeur de la charge qui détermine l'adéquation du potentiel.

2.3.3 Dynamique Moléculaire pour la migration des lacunes

Les simulations par DM du défaut de Schottky ont été réalisées dans l'ensemble microcanonique. La boîte de simulation contenait de 7488 à 8064 ions. Les conditions aux limites périodiques ont été appliquées dans les deux directions parallèles à la surface. Le pas de temps était égal à $2 \cdot 10^{-15}$ s. Les configurations des surfaces ou des marches parfaites ont été préalablement mises à l'équilibre. Les lacunes ont ensuite été introduites dans ces configurations atomiques d'équilibre en retirant un ion Mg et un ion O. Ces configurations sont les points de départ des simulations par DM qui génèrent les trajectoires atomiques utilisées pour l'analyse de la migration des lacunes. Afin d'obtenir des moyennes significatives, nous avons considéré plusieurs milliers de trajectoires. Les longueurs des trajectoires varient de 16 ps à 1 ns dans l'intervalle de températures 700 K–1100 K et à une pression proche de zéro. Cet intervalle de températures a été choisi parce qu'il est typique de la croissance des couches minces. De plus, la température de 700 K est généralement une température au-dessus de laquelle les effets quantiques associés aux vibrations des ions sont négligeables, la DM standard est donc pertinente [Dam09].

2.4. Calculs "ab initio" DFT

2.4.1 Théorie de la fonctionnelle de la densité et ses approximations

La recherche de l'état fondamental d'un système d'électrons plongé dans un potentiel donné est un problème complexe, à cause de l'interaction électron-électron qui empêche de pouvoir séparer l'hamiltonien du système. La DFT (Density Fonctionnal Theory / Théorie de la fonctionnelle de la densité) est une théorie relativement récente (Hohenberg et Kohn, [Hoh64]) qui offre une méthode efficace et peu coûteuse pour accéder rapidement à l'état fondamental d'un système d'électrons plongé dans un potentiel externe. Dans sa formulation, cette théorie est exacte. Mais sa mise en œuvre nécessite de faire un certain nombre d'approximations. Dans ce chapitre nous donnerons une présentation générale des fondements et de la mise en œuvre de cette théorie. Pour plus d'informations, on pourra se reporter à deux bons ouvrages sur la question [Par89, Dre90].

Le théorème fondamental de la DFT assure qu'une densité électronique donnée ne peut être la densité de l'état fondamental d'un système d'électrons que pour un unique potentiel externe [Hoh64]. Ce simple résultat a des conséquences énormes : la densité "fixe" le potentiel, qui lui-même "fixe" toute la connaissance de l'état énergétique du système : hamiltonien, fonction d'onde de l'état fondamental et énergie de cet état notamment. On aboutit au résultat suivant : l'énergie totale est une fonctionnelle de la densité électronique.

Cet énoncé purement mathématique est un théorème d'existence. Il assure qu'il existe une fonctionnelle $E_{tot}(n)$ qui à toute densité électronique n associe l'énergie de l'état fondamental qu'elle représente.

Dès 1965, Kohn et Sham formulent une vision de la DFT qui prend la forme d'une théorie "à un électron" et devient du coup directement exploitable [Koh65]. L'intérêt principal de la formulation de Kohn et Sham de la DFT est qu'elle ramène le problème de la recherche de l'état fondamental d'un système d'électrons en interaction à un problème d'électrons indépendants plongé dans un potentiel "effectif", appelé potentiel de Kohn et Sham. Certes, de telles approches existaient auparavant (équations de Hartree, de Hartree-Fock), mais toutes reposaient sur des approximations faites à la base, et aller au-delà de ces approximations n'était possible qu'en appliquant de lourdes méthodes (par exemple, l'Interaction de Configurations). En revanche, la formulation de Kohn et Sham de la DFT est une formulation exacte du problème de l'état fondamental (fonction d'onde multiélectronique très complexe), mais uniquement à la densité électronique de cet état, qui est en fait une grandeur physique bien plus pertinente que la fonction d'onde complète du système à N électrons. Les équations de Kohn et Sham permettent de calculer cette densité à partir de fonctions d'onde monoélectroniques dites "orbitales de Kohn et Sham". Cette approche est rendue possible par les théorèmes fondamentaux de la DFT, qui assurent que la densité électronique "contient" en elle toute l'information permettant de remonter à l'état fondamental du système.

Dans la formulation de Kohn et Sham de la DFT, on décompose la fonctionnelle d'énergie totale en différentes contributions :

$$E_{tot}(n) = T_s(n) + J(n) + V_{ext}(n) + E_{xc}(n) \quad (2.3)$$

où $T_s(n)$ est l'énergie cinétique qu'aurait le gaz d'électrons s'ils étaient indépendants dans le potentiel de Kohn et Sham, $J(n)$ représente l'énergie de répulsion coulombienne entre les électrons, $V_{ext}(n)$ est l'énergie potentielle externe du gaz d'électrons (dans le champ attractif créé par les noyaux atomiques par exemple). Ces trois termes sont explicites en fonction de la densité électronique sauf $T_s(n)$ qui ne s'exprime qu'en fonction des orbitales de Kohn et Sham. Dans le quatrième terme, $E_{xc}(n)$, on rassemble tout ce qui est inconnu et qui contient notamment les effets d'échanges et de corrélations électroniques. On nomme ce terme "fonctionnelle d'énergie d'échange et de corrélation". Comme il représente le "reste", toute la partie de l'énergie totale qui n'a pas été prise en compte dans les trois autres termes, il n'a pas d'expression explicite et demeure à ce jour inconnu. Cette méconnaissance constitue la limite actuelle de la DFT.

Plusieurs approches ont néanmoins été développées pour parvenir à une expression approchée satisfaisante de $E_{xc}(n)$. Dans de nombreux systèmes, les effets d'échange-corrélation sont prépondérants (Van Der Waals, éléments de transition, lanthanides, etc) et $E_{xc}(n)$ doit être modélisée avec soin. La première approximation utilisée a été la LDA (Local Density Approximation / Approximation de la Densité locale). Dans cette approche, on postule que $E_{xc}(n)$ s'exprime sous forme d'une sommation sur l'espace de contributions dépendantes de la valeur locale de la densité, chaque point apportant à la somme totale l'énergie d'échange-corrélation qu'aurait un gaz d'électrons homogène à cette densité dans le modèle du "jellium" (gaz d'électrons plongé dans un fond continu de charges positives égales et opposées). Au-delà de la LDA, des fonctionnelles plus complexes ont été développées dès le début des années 80, faisant intervenir non seulement la valeur de la densité en chaque point, mais aussi son gradient. Cette famille de fonctionnelles est nommée GGA (Generalized Gradient Approximation / Approximation du Gradient Généralisé). La supériorité de la GGA sur la LDA n'est pas prouvée. Cependant, il existe des cas bien connus dans lesquels certaines GGA améliorent notablement les résultats LDA. Comme on le voit, il n'existe pas pour l'instant de calculs *ab initio* DFT exacts car l'énergie d'échange-corrélation doit nécessairement être approchée.

Le formalisme de la DFT version Kohn-Sham est mise en œuvre dans de nombreux codes de calcul qui permettent d'obtenir l'énergie totale d'un ensemble d'atomes formant une molécule ou un solide : les noyaux sont fixés dans leurs positions, définissant le potentiel externe dans lequel les électrons sont plongés, et les équations de Kohn et Sham sont alors résolues par le biais d'algorithmes de minimisation. En effet, les calculs *ab initio* DFT ne conduisant qu'à l'état fondamental (par rapport aux degrés de liberté électroniques), il importe de minimiser l'énergie du système également par rapport aux positions atomiques afin d'accéder à l'énergie de l'état fondamental global, ce qui implique de pouvoir déterminer les forces sur les noyaux à partir de la structure électronique calculée.

2.4.2 L'approche pour les surfaces de MgO

Les calculs utilisés dans ce travail ont été réalisés à l'aide du code ABINIT¹ qui est un code libre, développé sous licence GNU par le professeur X. Gonze et ses collaborateurs à l'Université de Louvain-la-Neuve en Belgique [Gon02]. Ce code offre le choix parmi plusieurs fonctionnelles d'échange-corrélation. Il est avéré que la GGA donne de meilleurs

¹ <http://www.abinit.org>

résultats que la LDA en ce qui concerne le calcul des barrières d'énergie et des énergies de liaisons. L'approche choisie était la GGA-PBE (Perdew Burke Ernzerhof) [Per96].

L'objet des études porte sur les surfaces de MgO avec différents défauts : adsorbats (molécule de MgO, clusters), lacunes et marches. Les surfaces sont des systèmes périodiques dans deux directions de l'espace seulement. La bonne solution est l'utilisation des "slabs" (empilements de plans) séparés les uns des autres par du vide. Il faut alors vérifier trois choses : (1) que l'épaisseur du vide soit suffisante pour que l'interaction entre les slabs soit négligeable; (2) que l'épaisseur du slab soit suffisante pour que les effets de surface soient correctement reproduit (l'énergie de surface par exemple), et que les plans médians soient bien représentatifs de la structure du volume (au niveau de la densité électronique par exemple); (3) que les images périodiques des différents défauts soient sans interaction, donc choisir correctement l'extension latérale du système. Une fois ces précautions prises, l'énergie totale doit être minimisée par rapport aux positions atomiques.

Chapitre 3

Les lacunes du défaut de Schottky

3.1. Introduction

Pendant la croissance cristalline d'un oxyde métallique, l'apparition de lacunes cationiques et anioniques est inévitable. Les lacunes apparaissent d'abord à la surface du cristal ou des couches minces et peuvent persister dans le volume. Leur rôle dans la croissance, leur migration en fonction de la température ainsi que leur influence sur la morphologie de la surface sont à présent peu connus. En revanche, la modélisation de la croissance d'oxydes à l'aide de la méthode de Monte Carlo cinétique a besoin d'une bonne compréhension des propriétés dynamiques de la migration des défauts pour sa mise en œuvre. Pour être capable de construire un modèle réaliste de la croissance cristalline de couches d'oxydes métalliques, nous avons examiné le défaut de Schottky à la surface $\text{MgO}\{001\}$, avec et sans marches, où MgO sert de matériau prototype [Ant10]. En effet, les marches monoatomiques parallèles à une direction $\langle 100 \rangle$ sont les défauts étendus les plus fréquents à la surface de MgO [Fin08].

3.2. Définition des configuration de Schottky

Le défaut de Schottky est la paire de lacunes que l'on trouve dans un cristal ionique. L'une est cationique et l'autre est anionique. L'introduction des configurations de Schottky permet de définir simplement et sans ambiguïtés la distance entre les deux lacunes. Nous avons défini les configurations de Schottky, dans le volume, à partir de la distance entre la lacune de magnésium et la lacune d'oxygène (voir le tableau 3.1). Malgré notre intérêt marqué pour la surface et le bord de marche, Nous avons utilisé le volume comme système de référence, car c'est le système qui donne l'ensemble des configurations possibles. Certaines configurations d'ailleurs n'existent que dans le volume. La configuration de Schottky 1NN est ce que l'on appelle habituellement la bilacune. Il est important de préciser que les distances du tableau 3.1 correspondent à la structure géométrique parfaite de MgO avant de prendre en compte l'effet de la relaxation des positions atomiques. Les distances données en paramètres de maille sont relatives et conviennent donc à toute température.

Tableau 3.1 – Les configurations de Schottky définies, dans le volume, à l’aide de la distance entre les lacunes de Mg et d’O du défaut de Schottky non relaxé, à $T=0$ K : first nearest neighbour (1NN), second nearest neighbour (2NN) etc. Les configurations qui n’existent que dans le volume sont données en italique. a est le paramètre de maille.

Configuration	Distance (a)	Distance (Å)
1NN	0.500	2.100
2NN	<i>0.866</i>	3.638
3NN	1.118	4.697
4NN	1.500	6.302
5NN	<i>1.658</i>	6.967
6NN	1.803	7.573
7NN	2.062	8.660
8NN	<i>2.179</i>	9.156
9NN	<i>2.291</i>	9.626
10NN	2.500	10.503

Nous avons considéré le défaut de Schottky en surface, au bord de la marche monoatomique parallèle à une direction cristallographique $\langle 100 \rangle$ et en volume. Quelques configurations représentatives sont montrées sur la figure 3.1.

3.3. Thermodynamique du défaut de Schottky

Nous avons commencé par le calcul à $T=0$ K des enthalpies de formation d’une bilacune, c’est-à-dire du défaut de Schottky dans son énergie minimale. On a utilisé deux approximations (potentiel de Matsui [Mat89] et DFT-GGA) pour trois différents systèmes (volume, surface, bord de marche).

L’enthalpie de formation du défaut de Schottky, ΔH_f , a été calculée comme la différence d’enthalpie du système avec le défaut, $H(N-2)$, et sans le défaut, $H(N) - H(2)$, la taille du système restant la même, $N-2$ ions :

$$\Delta H_f = H(N-2) - [H(N) - H(2)] \quad (3.1)$$

où $H(2)$ représente l’énergie des atomes qui ont été enlevés pour créer la paire de Schottky. Bien entendu, les positions atomiques du système avec défaut sont relaxées de façon à obtenir le minimum d’énergie recherché. Dans le cas d’un potentiel phénoménologique, $H(2)$ est facile à calculer, parce que l’on connaît l’énergie de chaque atome. Cette énergie est

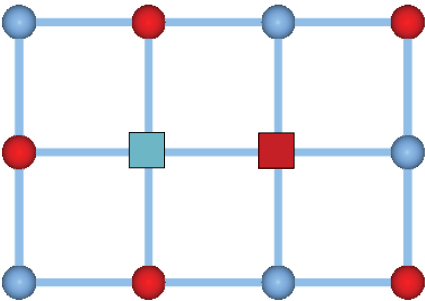
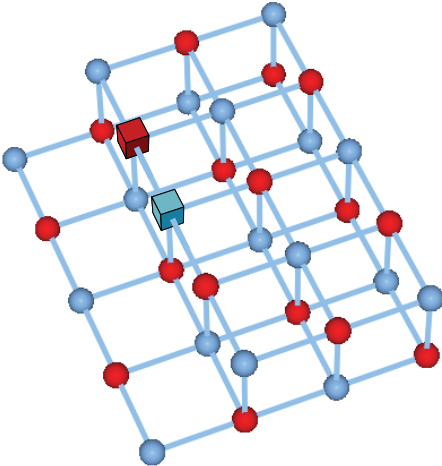
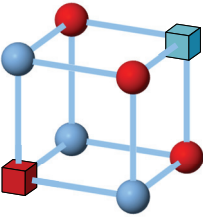
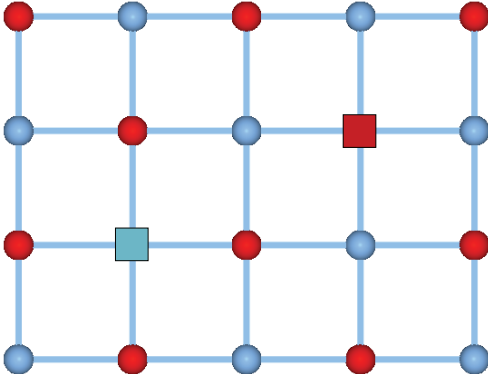
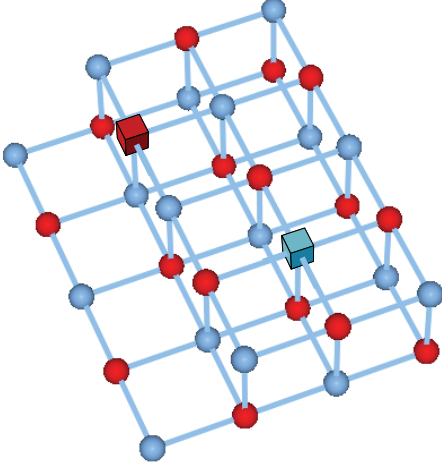
<div>syst.</div> <div>config.</div>	volume	surface	bord de marche
1NN			
2NN		—	—
3NN			

Figure 3.1 – Des exemples schématiques de configurations de Schottky en volume, en surface et au bord de la marche. NN signifie “Nearest Neighbour”. La configuration 3NN au bord de la marche est une configuration mixte BT (Bord-Terrasse), une première lacune est au bord de la marche tandis que la seconde est située sur la terrasse. Atomes : sphères; lacunes : cubes; Mg : bleu; O : rouge.

différente pour les atomes du volume (-21.30 eV/molécule), de la surface (-20.83 eV/molécule) ou du bord de marche (-19.89 eV/molécule). Elle est plus grande pour les atomes de surface et encore plus grande pour les atomes du bord de la marche monoatomique. Concernant les calculs de DFT, l'énergie totale ne peut pas être obtenue comme la somme des énergies de chaque atome [Che92]. Cependant, $H(2)$ peut être estimée par une valeur intermédiaire entre l'énergie de la paire MgO en volume parfait (-12.12 eV/molécule) et l'énergie moyenne de la paire obtenue dans le système avec la surface (-11.91 eV/molécule).

Comme on le constate dans le tableau 3.2, la diminution de la valeur de l'énergie de formation correspond à la réduction du nombre de voisins de la bilacune : en volume, en surface et au bord de la marche <100>. Si nous comparons nos résultats obtenus avec le potentiel de Matsui et par DFT-GGA, on constate un bon accord entre ces deux approches pour le calcul de l'énergie de formation. Néanmoins, si pour le volume nous avons un accord parfait entre les valeurs du potentiel de Matsui et la DFT-GGA, le cas de la surface révèle un écart, qui augmente encore dans le cas du bord de marche. L'explication de cette divergence se trouve probablement dans la polarisation des ions. Le potentiel d'ions rigides (RIM) de Matsui ne prend pas en compte cet effet de polarisation, comme le fait, bien sûr, la DFT-GGA. Cet effet est faible dans le volume, mais joue un rôle pour les atomes de la surface et plus encore au bord de la marche.

Tableau 3.2 – Enthalpie de formation, ΔH_f , d'une bilacune (configuration de Schottky INN) en volume, en surface et au bord de la marche monoatomique, calculée à l'aide du potentiel de Matsui et par l'approximation DFT-GGA.

	Matsui	DFT-GGA
volume		
Nombre d'atomes	8062	192
ΔH_f (eV)	3.55	3.63
surface plane		
Nombre d'atomes	8060	160
ΔH_f (eV)	3.26	2.9±0.1
bord de marche <100>		
Nombre d'atomes	7484	160
ΔH_f (eV)	2.70	1.6±0.2

L'énergie de formation du défaut de Schottky a également été calculée en fonction de la distance entre les deux lacunes, à l'aide du potentiel de Matsui. Naturellement, on a envisagé les trois systèmes : le volume, la surface plane et le bord de la marche monoatomique. Les résultats sont présentés sur la figure 3.2. La première distance correspond à la bilacune. La hiérarchie des énergies de formation des trois systèmes envisagés reste la

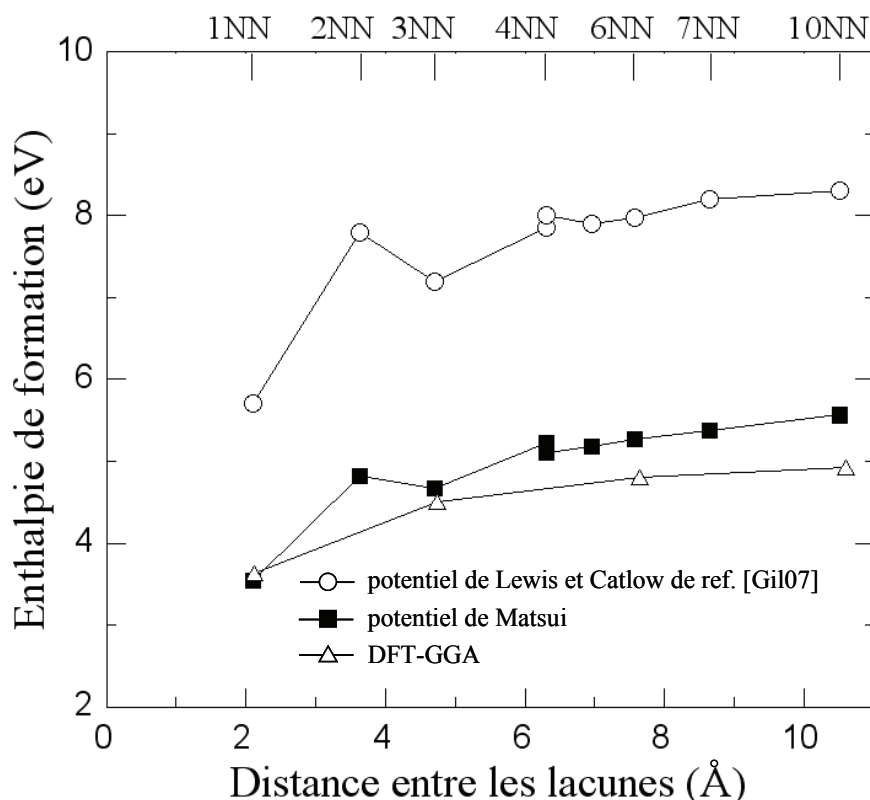


Figure 3.2 – Enthalpie de formation du défaut de Schottky en fonction de la distance entre les lacunes de magnésium et d’oxygène en surface, au bord de la marche et en volume. Une distance peut correspondre à plus d’une configuration de Schottky.

même pour toutes les distances. En effet, les courbes ne se croisent pas et ont le même comportement. Du volume au bord de la marche, le défaut de Schottky coûte de moins en moins d’énergie. Parmi les systèmes étudiés, le bord de la marche est donc la position la plus stable pour les lacunes.

Quel que soit le système, en éloignant les deux lacunes, nous quittons l’état le plus stable – la bilacune – et provoquons l’augmentation de l’enthalpie de formation. L’énergie augmente rapidement pour les distances inférieures à 6 Å. Au-delà de 6 Å, l’évolution de l’enthalpie est plus lente, puis atteint un plateau, où l’énergie n’augmente plus avec la distance entre les deux lacunes. La valeur du plateau correspond à l’énergie de formation du défaut de Schottky isolé. Nous avons obtenu les valeurs suivantes : 5.9 eV dans le volume, 5.8 eV sur la surface, la distance entre les lacunes dans les deux cas étant de 31.2 Å, et 5.2 eV au bord de la marche avec une distance de 23.1 Å. La valeur du plateau n’est pas atteinte dans le dernier cas.

Une tentative de détermination de l’enthalpie de formation de la configuration mixte BT 3NN a révélé que cet état était particulièrement instable. En effet, lors de la relaxation des positions atomiques, cette configuration évolue spontanément vers une bilacune. Nous

retrouverons ce comportement dans le paragraphe 3.5 décrivant notamment la migration des lacunes en bord de marche.

L'énergie de formation de la bilacune en volume que nous avons calculée par les deux approximations (3.55 eV et 3.63 eV avec respectivement le potentiel de Matsui et l'approximation DFT-GGA) est différente de celle de la DFT-LDA obtenue par Gilbert *et al.* (4.6 eV) [Gil07]. De plus, la différence entre la DFT-LDA de Gilbert *et al.* et le résultat de leur calcul à l'aide du potentiel de Lewis et Catlow (5.7 eV) atteint aussi 1 eV [Lew85]. Une valeur de 5.14 eV a été proposée par Ojamäe *et al.* dans le cadre de l'approximation de Hartree-Fock [Oja98]. Ils rapportent également une valeur de 4.03 eV pour l'énergie de formation de la bilacune à la surface $\text{MgO}\{001\}$. Les enthalpies de formation que nous avons obtenu (3.26 eV et 2.9 eV) sont compatible avec leur prédiction. Par ailleurs, il existe des travaux ne considérant que des lacunes d'oxygène à la surface de MgO [Mén04, Fin99]. Mais, aucun résultat ne concerne le bord d'une marche.

Nous étions satisfaits du bon accord obtenu entre nos calculs avec le potentiel de Matsui et par la DFT-GGA, notamment, en volume. Cependant, la comparaison, qui a été faite dans le paragraphe précédent, a motivé de nouveaux calculs de DFT-GGA pour confirmer la validation du potentiel de Matsui. L'énergie de formation calculée par les deux méthodes est présentée sur la figure 3.3. L'accord entre nos valeurs n'est pas parfait, mais bon. En effet, la différence entre nos résultats empiriques et *ab initio* est toujours inférieure à 1 eV. Il est important de remarquer que sur ce graphique, malgré la séparation d'environ 2 eV entre nos résultats obtenus avec le potentiel de Matsui et les résultats de Gilbert *et al.* avec le potentiel de Lewis et Catlow, les allures des courbes sont très semblables.

Une recherche bibliographique a montré que, même dans le volume, le système qui a été bien étudié est le défaut de Schottky isolé. Les enthalpies de formation sont rassemblées dans le tableau 3.3. Nous voyons que les valeurs de l'énergie de formation sont dispersées de 4.92 eV à 8.8 eV. Parmi les résultats obtenus avec des potentiels empiriques, seul notre résultat est compatible avec l'expérience, et, en plus, avec plusieurs résultats *ab initio*, en particulier, la DFT-LDA de [Gil07]. La différence d'environ 2 eV entre le potentiel de Lewis et Catlow [Gil07] et les données expérimentales, malgré le grand nombre d'atomes utilisés, suggère de critiquer un peu sa validité. Par ailleurs, les résultats de DFT-LDA forment un groupe de valeurs assez proches et compatibles avec l'incertitude expérimentale. Du point de vue de la méthode, on peut dire que les calculs de DFT-GGA sous-estiment l'énergie de cohésion alors que les calculs de DFT-LDA la surestiment. Le résultat obtenu avec le potentiel de Matsui est intermédiaire entre les approximations DFT-GGA et DFT-LDA, et ses écarts avec les deux sont acceptables. On peut en conclure que le potentiel de Matsui est

adapté à l'étude des défauts de Schottky dans MgO.

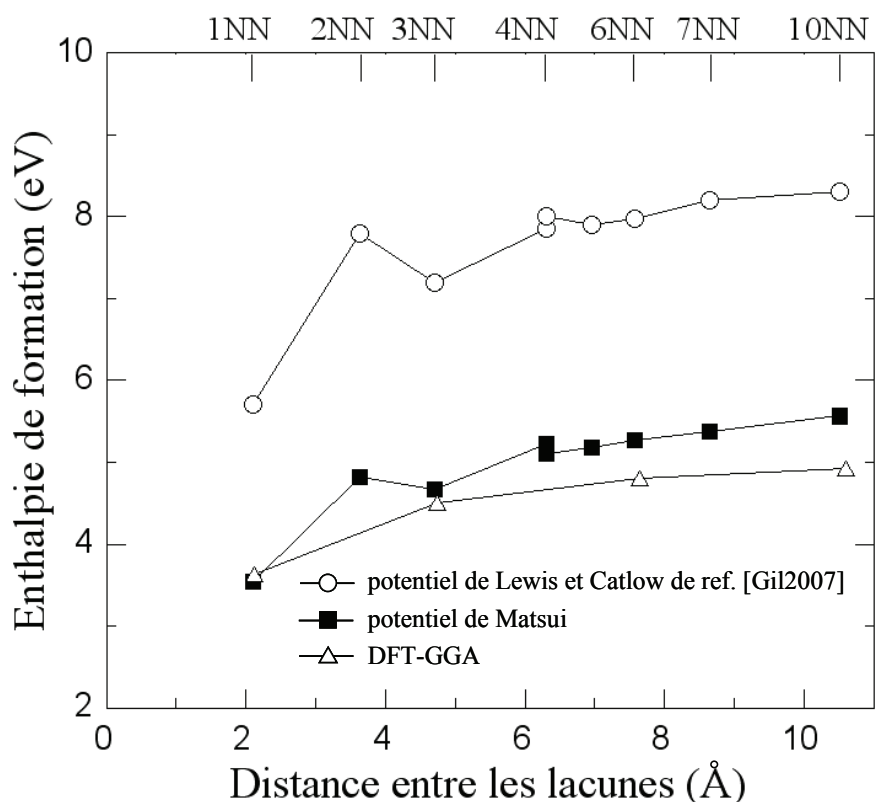


Figure 3.3 – Enthalpie de formation du défaut de Schottky en volume en fonction de la distance entre les lacunes de magnésium et d'oxygène obtenue avec trois modèles différents. Une distance peut correspondre à plus d'une configuration de Schottky.

Tableau 3.3 – Enthalpie de formation (eV) du défaut de Schottky isolé, en volume.

Référence	Approximation	Nombre d'atomes	Enthalpie de formation
<i>ce travail</i>	<i>Matsui</i>	8062	5.9
<i>ce travail</i>	DFT-GGA	192	4.92
[Gil2007]	Lewis et Catlow	64000	8.8
[Gil2007]	DFT-LDA	180	5.97
[Alf2005]	DFT-LDA	1024	6.76
[DeV1992]	DFT-LDA	32	6.88
[San1981]	empirique	16	7.72
[Gri1991]	Hartree-Fock	-	8.2
[Mac1982]	expérimental	-	5-7

Cependant, une mise en garde doit être faite concernant l'aptitude du potentiel interatomique de Matsui à reproduire toutes les configurations étudiées tant du point de vue

statique que du point de vue dynamique. En effet, ce potentiel a été principalement ajusté sur des propriétés macroscopiques de volume, et non sur des mécanismes à l'échelle atomique. De plus, comme nous l'avons déjà dit, c'est un potentiel d'ions rigides (RIM), ce qui signifie que les ions sont traités comme des charges ponctuelles qui ne peuvent donc pas être polarisées. Une description correcte nécessiterait de prendre en compte la polarisabilité électronique, comme le ferait par exemple un modèle de coquilles. Cela pourrait jouer un rôle important sur l'énergie et la stabilité ainsi que sur les états de transitions impliquant des lacunes, en raison de l'important champ électrique associé à ces défauts, et qui n'est pas pris en compte par le RIM.

Geneste et *al.* ont pourtant montré dans des études antérieures [Gen03, Gen05, Gen09] que le potentiel interatomique de Matsui produisait de très bons résultats pour la stabilité des molécules adsorbées et des petits clusters sur $\text{MgO}\{001\}$ (par rapport à la DFT-GGA) et également de bons résultats qualitatifs pour les états de transitions impliqués dans les processus de diffusion de l'admolécule MgO. En présence d'un défaut de Schottky, l'accord entre la DFT-GGA et le potentiel de Matsui est très bon pour les résultats de stabilité de la bilacune (enthalpies de formation), à l'exception du cas du bord de marche. Ces études antérieures montrent clairement la pertinence du potentiel pour décrire les processus complexes de surface à l'échelle atomique. Cela nous permet d'être confiant dans la qualité et le réalisme des prédictions de la dynamique de surface du défaut de Schottky. Dans le cas du défaut de Schottky en bord de marche, il faut garder à l'esprit que le modèle pourrait faillir à cause de l'absence de polarisabilité, même si les résultats sont parfaitement cohérents avec ceux de la surface plane.

3.4. Analyse des trajectoires atomiques

La DM basée sur le potentiel phénoménologique de Matsui est l'approche principale de notre étude de la thermodynamique et de la cinétique du défaut de Schottky. La DM convient parfaitement à l'étude cinétique de la migration des lacunes à la surface d'un cristal. Lors du calcul des énergies de formation, les mouvements de relaxation des ions en présence du défaut avaient pour seul but de déterminer le minimum d'énergie.

Dans le cas de l'étude cinétique, le résultat essentiel des calculs de DM réside dans les trajectoires atomiques générées. Lorsque l'on s'intéresse uniquement aux ions de la surface de MgO, on limite l'enregistrement des mouvements à ces atomes. Les trajectoires ainsi obtenues peuvent alors être présentées comme des animations 3D, puis faire l'objet d'une analyse quantitative.

Intéressons-nous à un aspect technique important : l'introduction du défaut de Schottky dans le système avec surface ou au bord de la marche. Premièrement, on prend un cristal parfait de MgO, où les atomes occupent les sites du réseau géométrique, et on réalise une simulation par DM (sans enregistrement des trajectoires atomiques) pour faire la mise à l'équilibre à une température donnée. On introduit ensuite la paire de Schottky en enlevant deux atomes dans la dernière configuration d'équilibre. On obtient alors le point de départ de la simulation d'une trajectoire atomique avec le défaut.

La première étape d'analyse des trajectoires atomiques ainsi obtenue est l'observation de leur animation 3D. Cette analyse qualitative nous a montré comment les lacunes de Mg ou O se déplacent et les particularités de leur migration en surface et au bord de la marche. Ainsi, l'observation des animations 3D nous a permis de décider comment analyser quantitativement les trajectoires, pour faire une étude approfondie de la migration des lacunes et de leurs énergies d'activation.

Nous voulons présenter une particularité de la migration des lacunes de la paire de Schottky qui a des conséquences sur sa simulation. Considérons d'abord l'exemple de la diffusion de surface d'une molécule MgO adsorbée. Dans ce cas, une trajectoire de DM suffisamment longue comportera un très grand nombre d'événements de diffusion, qui sont des mouvements se produisant à l'équilibre. On aura alors directement accès à leurs fréquences d'occurrence. Au contraire, les lacunes du défaut de Schottky sont hors d'équilibre et leur migration conduit toujours à la bilacune. Par conséquent, une trajectoire de DM, aussi longue soit-elle, ne permettra pas d'observer la répétition des événements. On est donc obligé de répéter un grand nombre de fois la simulation à partir de configurations initiales indépendantes obtenues comme décrit précédemment. Dans ce cas, on mesure, à partir du début de la simulation, le temps moyen au bout duquel se produit l'événement. L'inverse de ce temps donne la fréquence recherchée. Si pendant la simulation les lacunes ne bougent pas, on poursuit la simulation à partir de la configuration finale aussi longtemps qu'il le faut, jusqu'à la migration d'une lacune.

Précisons que l'attente du déplacement d'une lacune prend de quelques centièmes de picoseconde à plusieurs centaines de picosecondes et dépend de la configuration initiale du défaut de Schottky et de la température. Les fréquences sont déterminées dans l'intervalle de températures de 700 K–1100 K. La pente de la droite du graphique d'Arrhenius correspondant (le logarithme népérien de la fréquence en fonction de l'inverse de la température) donne alors la hauteur de la barrière d'énergie d'activation recherchée.

Alors, pour mener à bien ce travail, nous avons fait les efforts nécessaires conduisant à

une bonne statistique, quel que soit la situation de la migration des lacunes. Finalement, nous avons obtenu et analysé plusieurs milliers de trajectoires. Pour faire cet analyse, nous avons développé un code qui identifie l'atome qui migre, le type de cet atome, le temps écoulé entre l'introduction du défaut de Schottky et le premier saut atomique ainsi que le temps de vol (durée du saut). Si on considère le mouvement des ions dans le cristal sans défaut à une température donnée, dans la réalité ou pendant une simulation par DM, les ions vibrent autour de leur site régulier à l'intérieur d'une sphère dont le rayon dépend de la température. Le principe de l'analyse repose sur la mesure de l'amplitude de vibration des ions de surface. Le début de la migration d'un atome correspond à la sortie des frontières de cette sphère. Le programme d'analyse traite une trajectoire en comparant les positions de chaque atome avec leur sphère de vibration. De temps en temps, des atomes quittent leur site mais y reviennent immédiatement. En fait, le code n'enregistre le déplacement d'un atome qu'après son entrée dans une sphère voisine. Puis, le code traite la trajectoire complète de cet atome et repère le début du saut atomique.

3.5. Le mécanisme de migration

Les lacunes migrent, elles forment des configurations successives dans lesquelles elles se rapprochent, nous dirons que des transitions de Schottky se produisent. Nous avons étudié le mécanisme de migration en surface et au bord de la marche. Le premier résultat important est que la migration se passe de la même manière en surface et au bord de la marche. Nous avons observé que les lacunes de magnésium et d'oxygène migrent toujours selon les directions cristallographiques de la famille $\langle 110 \rangle$. La migration d'une lacune se produit lors d'un saut en sens inverse d'un ion du même type que la lacune. Le mécanisme ainsi décrit est le mécanisme lacunaire [Phi91]. Nous avons observé une chose importante, les deux types d'ions se déplacent de la même façon. Le saut atomique se produit vers et jusqu'au site voisin le plus proche du même type que l'atome qui migre. La distance de saut est égale à $a/\sqrt{2}$, où a est le paramètre de maille. Les valeurs du paramètre de maille utilisées dans nos calculs sont données dans le tableau 3.4.

Un exemple typique de saut atomique est présenté sur la figure 3.4. Le graphique montre l'évolution des trois coordonnées cartésiennes en fonction du temps. Le saut choisi est bien représentatif ainsi que ses trois étapes. Premièrement, les deux coordonnées cartésiennes X et Y de l'ion qui migre en surface changent simultanément de $a/4$ et le système atteint ainsi un état intermédiaire. Cet état intermédiaire est caractérisé sur le graphique par deux plateaux formés par les coordonnées X et Y. Les plateaux peuvent être plus ou moins marqués et plus

Tableau 3.4 – Le paramètre de maille en fonction de la température pour le système modélisé à l'aide du potentiel de Matsui

a (Å)	T (K)
4.2460	706
4.2534	807
4.2610	907
4.2680	1022
4.2760	1117

ou moins longs. Nous voyons, par exemple, sur la figure 3.4 que le plateau formé par la coordonnée X est plus visible et plus long que celui de la coordonnée Y. L'atome ralentit et reste même presque immobile dans cet état. En même temps, la coordonnée perpendiculaire, Z, augmente d'à peu près 0.5 Å. L'ion sort donc de la surface pendant le saut. La durée moyenne de l'état intermédiaire est d'environ 0.1 ps. Corrélativement, les coordonnées moyennes suivant X de deux ions d'oxygène premiers voisins subissent une variation

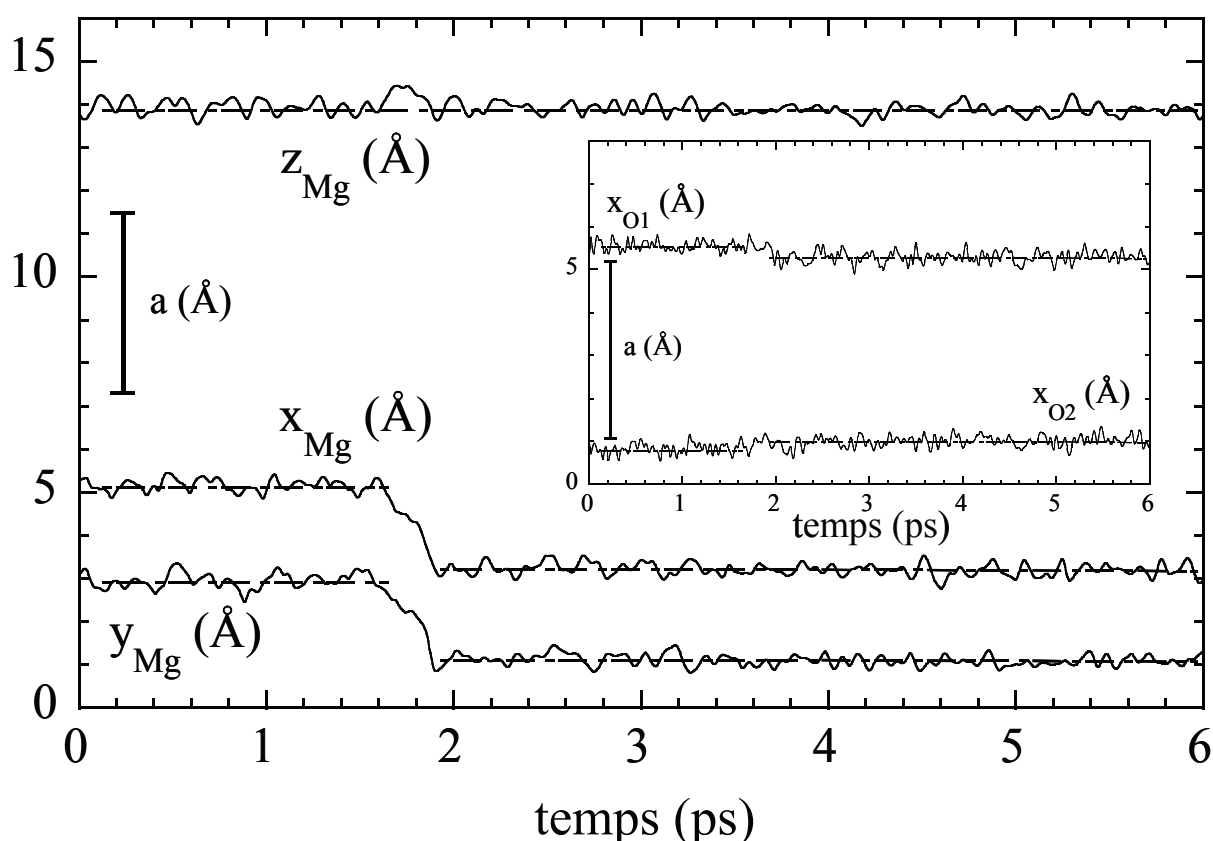


Figure 3.4 – Le mécanisme de saut atomique en surface. Un exemple d'une trajectoire de DM ($T=909$ K) pour la transition $6NN \rightarrow 3NN$, où les coordonnées atomiques sont données en fonction du temps. Pendant ce saut, l'atome de Mg reste dans un état intermédiaire pendant environ 0.1 ps. Le graphique inséré montre la coordonnée X de deux ions d'oxygène premiers voisins (O1 et O2) illustrant les déformations locales provoquées par le saut.

systématique de 0.25 Å montrant les déformations locales provoquées par le saut. Dans la troisième étape, l'atome atteint rapidement son site final. Le temps de vol moyen qui inclut ces trois étapes est de 0.25 ± 0.10 ps.

Des images instantanées de DM dans le cas de la migration de l'oxygène sont présentées sur la figure 3.5. L'image instantanée 3.5.b de l'état intermédiaire montre l'alignement parfait de l'oxygène qui migre avec les deux ions de magnésium voisins.

Les lacunes, qui forment le défaut de Schottky et qui se trouvent au bord de la marche, ne peuvent pas migrer directement sur le bord de marche. Le déplacement s'effectue avec l'aide des sites voisins de la terrasse supérieure. On voit une configuration de Schottky initiale sur la figure 3.6.a où les deux lacunes sont situées en bord de marche, c'est-à-dire que la paire de Schottky se trouve entièrement au bord. Le système évolue vers la configuration où une lacune reste au bord de la marche tandis que la deuxième avance sur la terrasse. La nouvelle configuration, qui est une configuration mixte « Bord de marche-Terrasse » (BT), est présentée sur la figure 3.6.b. La transition suivante est spontanée et instantanée. Cette transition ramène le défaut de Schottky entièrement au bord de la marche. La configuration finale est montrée sur la figure 3.6.c. *Nota bene*, le mécanisme de diffusion est le même que pour la surface. La particularité de cette migration en bord de marche est l'inséparabilité des deux transitions successives. La deuxième transition est la continuation immédiate de la première et les deux doivent être envisagées ensemble. Ceci confirme notre incapacité à déterminer l'enthalpie de formation (§ 3.3) de la configuration mixte BT 3NN.

Nous avons analysé visuellement quelques centaines de trajectoires de DM transformées en animations 3D pour mieux comprendre le comportement de l'ensemble des transitions de Schottky près du bord de la marche. Ce travail nous a permis d'observer deux modes de diffusion des lacunes sur le bord de marche. La première façon a été présentée sur la figure 3.6, la migration des lacunes se produit au bord de la marche et sur la terrasse supérieure. La deuxième façon est aussi montrée sur la figure 3.6, l'ion quitte le bord de la marche, en plongeant sous la terrasse, puis retourne au bord. Ainsi, les transitions de Schottky se produisent soit en terrasse (type 1), soit dans le plan de la marche qui est perpendiculaire à la terrasse supérieure (type 2). Néanmoins, le comportement de l'ensemble des transitions est toujours le même. Pour les basses températures, 900 K et moins, seul le premier type de déplacements des lacunes a été observé. La lacune commence à diffuser dans le plan perpendiculaire à des températures de 1000 K–1100 K. Le mode qui fait intervenir la terrasse supérieure est cependant toujours dominant pour les hautes températures et représente pas moins de 90% des transitions.

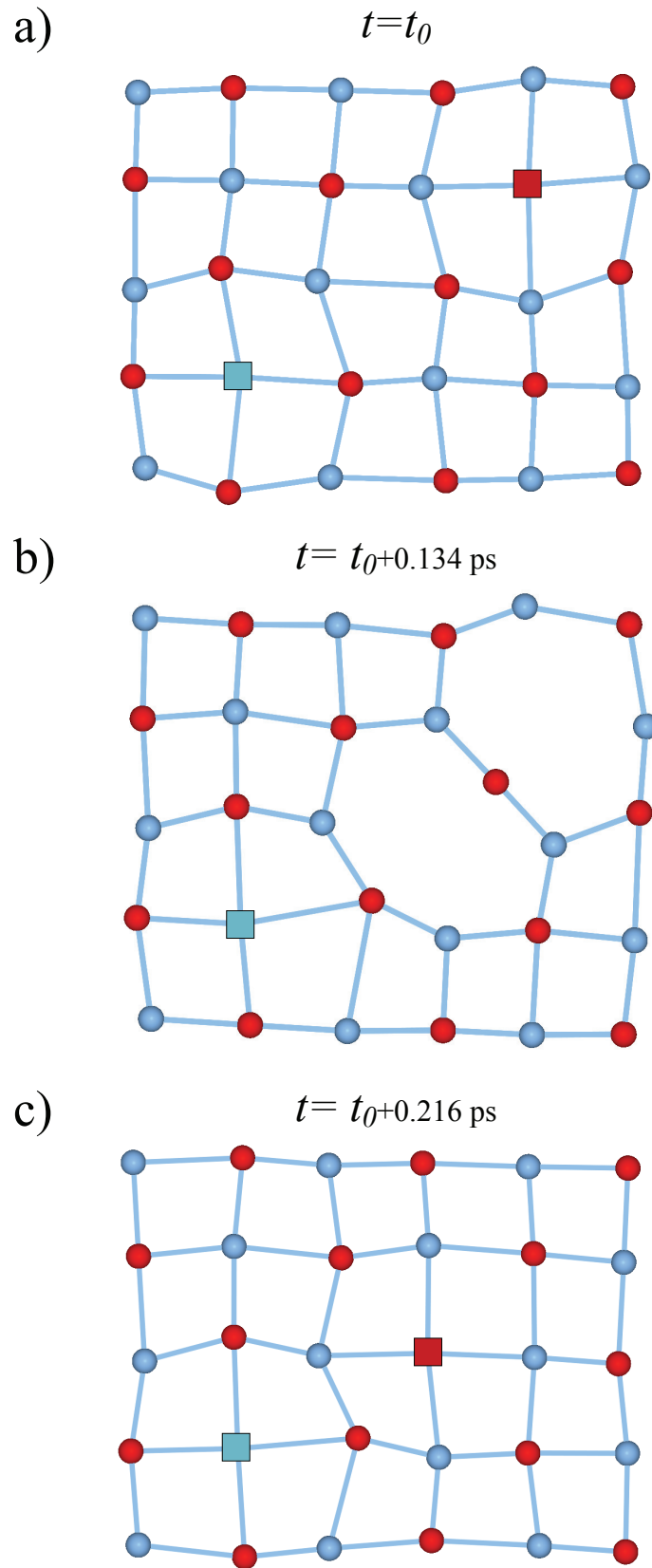


Figure 3.5 – Images instantanées de diffusion de surface ($T=909 \text{ K}$) : saut atomique choisi montrant le chemin de migration de l'ion et de la lacune d'oxygène, entre l'état initial (6NN) et l'état final (3NN). (a) état initial à $t=t_0$, (b) état intermédiaire pour lequel la lacune est délocalisée entre les positions initiale et finale, (c) état final après le saut. Atomes : sphères; lacunes : cubes; Mg : bleu; O : rouge.

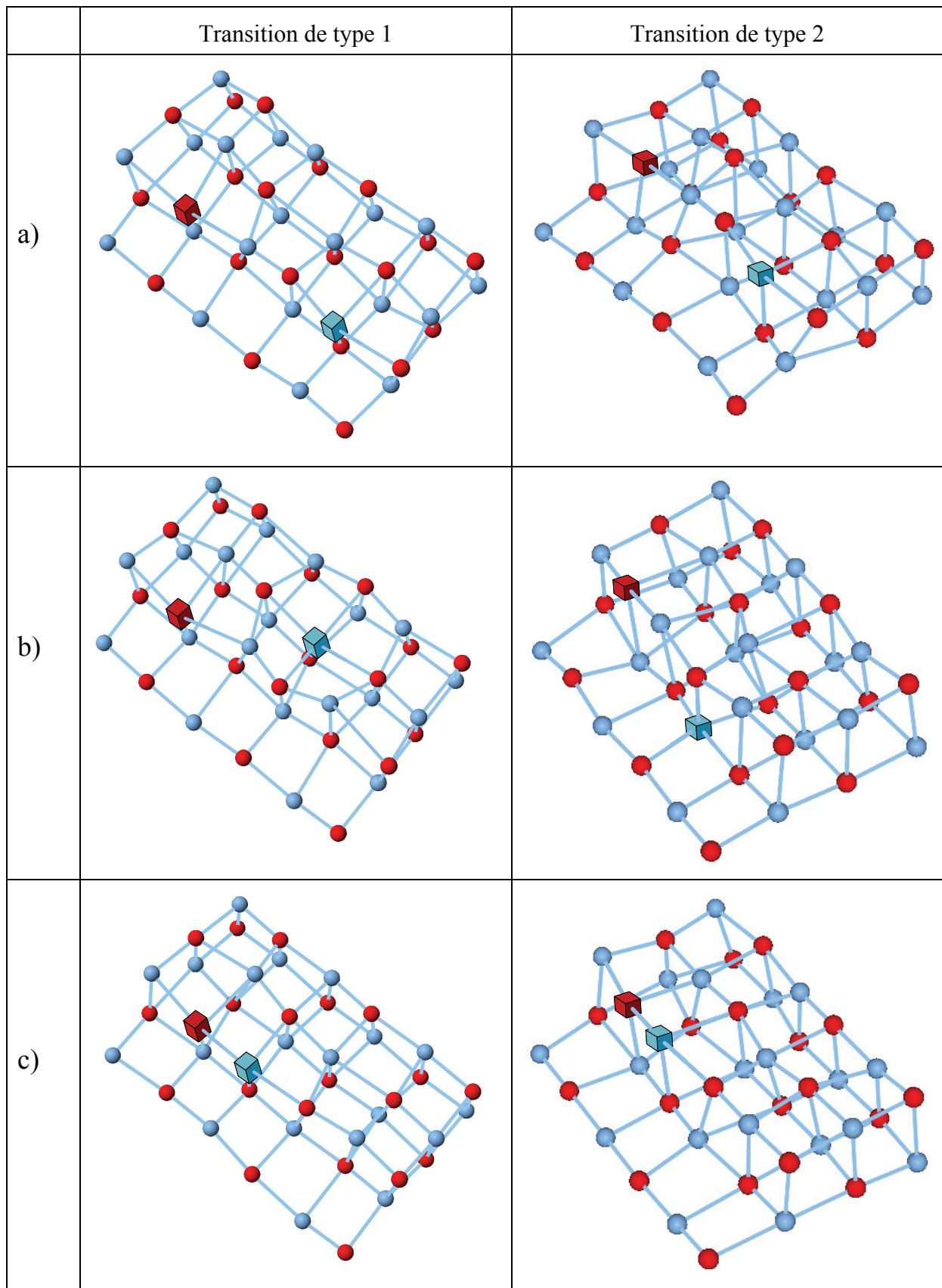


Figure 3.6 – Images instantanées du bord de la marche monoatomique contenant un défaut de Schottky ($T=922$ K). (a) une configuration initiale 4NN avec les deux lacunes au bord de la marche, (b) une configuration mixte BT 3NN dans le cas de la transition de type 1 et une configuration avec la lacune de Mg dans le plan de la marche sous la terrasse, (c) la bilacune (1NN) au bord de la marche. Atomes : sphères; lacunes : cubes; Mg : bleu; O : rouge.

3.6. Enthalpies d'activation

Dans le paragraphe précédent, nous avons analysé le mécanisme de migration des lacunes de la paire de Schottky, mais sans dire un mot des barrières d'énergie à franchir. Nous n'en avons pas encore parlé parce que la détermination des énergies d'activation a demandé beaucoup de travail et mérite une attention particulière. Un sous-chapitre leur est donc entièrement consacré.

Les enthalpies d'activation, qui sont associées à la migration des lacunes du défaut, ont été calculées pour six transitions de Schottky, quatre transitions en surface plane et deux pour le bord de la marche monoatomique. L'intervalle de températures choisi est 700 K–1100 K. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 3.5. Il existe un écart important entre la valeur de l'énergie d'activation en volume, 1.3 eV [Gil07], et les valeurs correspondant à la surface et au bord de la marche, qui sont toutes d'au plus 0.6 eV. La valeur en volume a été obtenue pour la transition de Schottky 3NN→1NN par Gilbert et *al.* en DFT-LDA. La migration des lacunes est donc plus fréquente sur la surface et au bord de la marche que dans le volume.

Tableau 3.5 – Enthalpies d'activation, ΔH_a , associées à la migration des lacunes en surface plane et au bord de la marche monoatomique.

transition	ΔH_a (eV) effective		ΔH_a (eV) oxygène		ΔH_a (eV) magnésium	
	700-900 K	900-1100 K	700-900 K	900-1100 K	700-900 K	900-1100 K
surface plane						
10NN→6NN	0.39 ± 0.02		0.41 ± 0.02		0.34 ± 0.02	
6NN→3NN	0.26 ± 0.02	0.14 ± 0.02	0.24 ± 0.03	0.09 ± 0.03	0.30 ± 0.06	0.20 ± 0.02
3NN→1NN	0.13 ± 0.01	0.06 ± 0.01	0.12 ± 0.02	0.09 ± 0.01	0.14 ± 0.01	0.10 ± 0.01
4NN→3NN	0.46 ± 0.01	0.41 ± 0.02	0.44 ± 0.01		0.48 ± 0.01	0.38 ± 0.02
bord de marche						
4NN→3NN	0.60 ± 0.04		0.62 ± 0.04		0.59 ± 0.04	
3NN→1NN	< 2 10 ⁻²		< 2 10 ⁻²		< 2 10 ⁻²	

L'énergie d'activation effective est la hauteur de la barrière d'enthalpie de migration des lacunes sans distinction du type de la lacune. L'enthalpie d'activation a aussi été déterminée pour chaque type d'ion, Mg et O. Les calculs ont été réalisés le plus précisément possible, comme nous l'avons expliqué dans le paragraphe 3.4. Le comportement des énergies d'activation particulières du magnésium ou de l'oxygène est le même que pour l'énergie effective.

L'enthalpie d'activation de la transition 10NN→6NN, se produisant en surface, est constante dans l'intervalle de températures considéré. Au contraire, pour la famille des transitions successives 6NN→3NN→1NN l'enthalpie d'activation varie avec la température. On a déterminé deux valeurs d'énergie d'activation pour chaque transition. La première

valeur correspond aux basses températures, 700 K–900 K, la deuxième valeur est calculée pour les hautes températures, 900 K–1100 K. La barrière d'énergie aux basses températures est toujours plus élevée que celle des hautes températures. Ainsi pour le groupe $6\text{NN} \rightarrow 3\text{NN} \rightarrow 1\text{NN}$ l'enthalpie est approximativement deux fois plus grande aux basses températures qu'aux hautes températures.

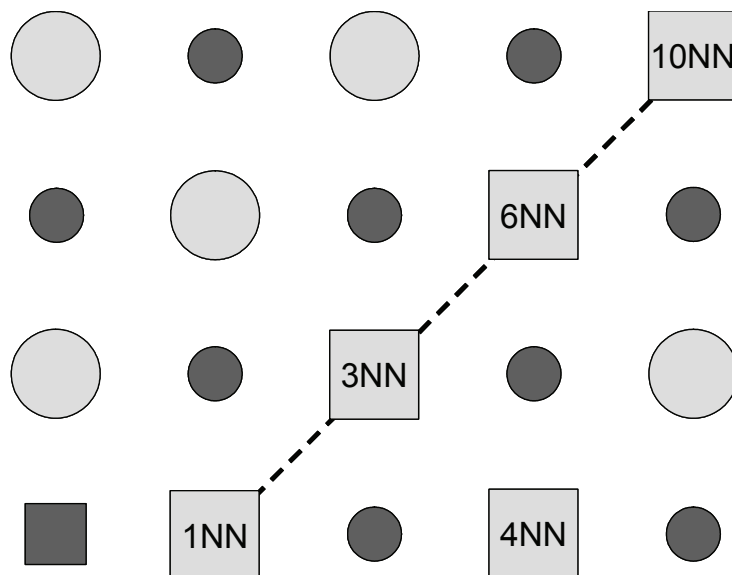


Figure 3.7 – Schéma général des positions des lacunes de la paire de Schottky en surface. Le carré noir représente la première lacune. Les pointillés indiquent les transitions successive d'une famille de positions de la deuxième lacune (les carrés gris clair) qui sont alignées avec la position 1NN suivant une direction $\langle 110 \rangle$. Il est important de remarquer que la position 4NN n'appartient pas à cette famille.

Il est intéressant de remarquer que la configuration 3NN peut être obtenue à partir de deux configurations différentes, 6NN ou 4NN, comme on le voit sur la figure 3.7. L'énergie d'activation associée à la transition $4\text{NN} \rightarrow 3\text{NN}$ est d'une part beaucoup plus grande que l'enthalpie de la transition $6\text{NN} \rightarrow 3\text{NN}$, et d'autre part sensiblement plus élevée que l'énergie d'activation de $10\text{NN} \rightarrow 6\text{NN}$. La hauteur de la barrière d'énergie d'activation semble être inversement proportionnelle à la force d'interaction entre les deux lacunes du défaut de Schottky. En effet, si on prend les transitions successives $10\text{NN} \rightarrow 6\text{NN} \rightarrow 3\text{NN} \rightarrow 1\text{NN}$, après chaque transition, la distance entre lacunes et l'énergie d'activation diminuent, alors que l'interaction entre les lacunes devient plus forte. On se demande alors pourquoi la hauteur de la barrière d'énergie d'activation à franchir dans la configuration 4NN est plus grande que dans la configuration 10NN, où les lacunes sont plus éloignées ? Et, on trouve la réponse en regardant encore une fois attentivement la figure 3.7. La migration des lacunes se produit toujours suivant la direction $\langle 110 \rangle$. Toutes les configurations de la famille $10\text{NN} \rightarrow 6\text{NN} \rightarrow 3\text{NN} \rightarrow 1\text{NN}$ sont alignées suivant une direction $\langle 110 \rangle$, mais pas la configuration 4NN, avec comme même but final la configuration 1NN. Dans la configuration

4NN, la lacune et le site d'arrivée possible sont alignés selon une direction $\langle 100 \rangle$. Pour cette lacune, la distance la plus courte à parcourir se trouve dans une direction $\langle 100 \rangle$, mais le mécanisme lacunaire observé ne donne pas la possibilité de migrer suivant cette direction. Le seul choix pour cette lacune est donc de prendre une direction $\langle 110 \rangle$. L'incompatibilité de la direction du déplacement de la lacune par rapport à la direction privilégiée de saut augmente apparemment la barrière de l'enthalpie d'activation.

Au bord de la marche, l'énergie d'activation des transitions étudiées (tableau 3.5) est constante dans l'intervalle de températures choisi. Les comportements des lacunes d'oxygène et de magnésium sont similaires. L'énergie d'activation de la transition $4NN \rightarrow 3NN$ (se passant toujours suivant une direction $\langle 110 \rangle$) est la plus grande parmi celles des six transitions de Schottky étudiées. La hauteur de la barrière d'activation de la transition $3NN \rightarrow 1NN$ est si basse, que l'on peut parler de l'absence d'activation thermique dans ce cas. Cette absence de barrière confirme la rapidité, déjà commentée, avec laquelle cette transition suit la transition $4NN \rightarrow 3NN$. Comparons les résultats obtenus pour le bord de la marche à ceux de la surface. L'augmentation de l'enthalpie d'activation pour $4NN \rightarrow 3NN$ du bord de marche et sa diminution pour la transition suivante, confirme l'une des conclusions du paragraphe 3.3 : le bord de marche est l'endroit le plus stable pour le défaut de Schottky. C'est-à-dire que les lacunes sont attirées par le bord de marche, y parviennent et y restent. Si une lacune s'approche du bord de marche, l'ion qui réalise le déplacement inverse le quitte, il s'agit donc de l'effet Schwoebel inverse.

Une lacune qui appartient à la terrasse de la configuration mixte BT 3NN est attirée par deux forces : l'attraction de la deuxième lacune et l'attraction du bord de marche. Nous nous sommes intéressés à la contribution de chacune de ces forces dans l'abaissement de la hauteur de la barrière d'activation. La figure 3.8.a présente une situation où la première lacune a le choix de migrer soit vers le bord de marche, soit vers la deuxième lacune. Les résultats de la compétition montrent que, dans 60% des cas, on a égalité car c'est la deuxième lacune qui migre. Les lacunes forment alors la bilacune en terrasse près du bord de marche (figure 3.8.b). Dans 20% des cas, la deuxième lacune gagne et la bilacune se forme sur la terrasse (figure 3.8.c). Dans 20% des cas, l'effet Schwoebel inverse se produit clairement et la première lacune migre vers le bord de marche (figure 3.8.d). La deuxième lacune de la paire de Schottky est donc plus attractive que le bord de marche.

Pour estimer l'effet Schwoebel inverse, nous avons suffisamment éloigné, l'une de l'autre, les deux lacunes d'une configuration mixte BT pour obtenir une lacune isolée près du bord de marche. La migration vers le bord de marche a été rapide. La hauteur effective de la barrière d'énergie d'activation est de 0.09 ± 0.04 eV. Les valeurs pour chaque type d'ions sont

les suivantes : 0.11 ± 0.05 eV pour Mg et 0.05 ± 0.03 eV pour O. Nous n'avons pas calculé les enthalpies d'activation du défaut de Schottky isolé pour la surface. Néanmoins, la comparaison de ces énergies d'activation avec les énergies d'activation associées à la transition $10\text{NN} \rightarrow 6\text{NN}$, qui est la transition de la paire la plus éloignée qu'on ait traitée en surface, conduit à la conclusion que l'effet Schwoebel inverse diminue la hauteur de la barrière d'énergie d'activation d'un facteur au moins égal à quatre. L'étude de la molécule adsorbée faite par Grégory Geneste

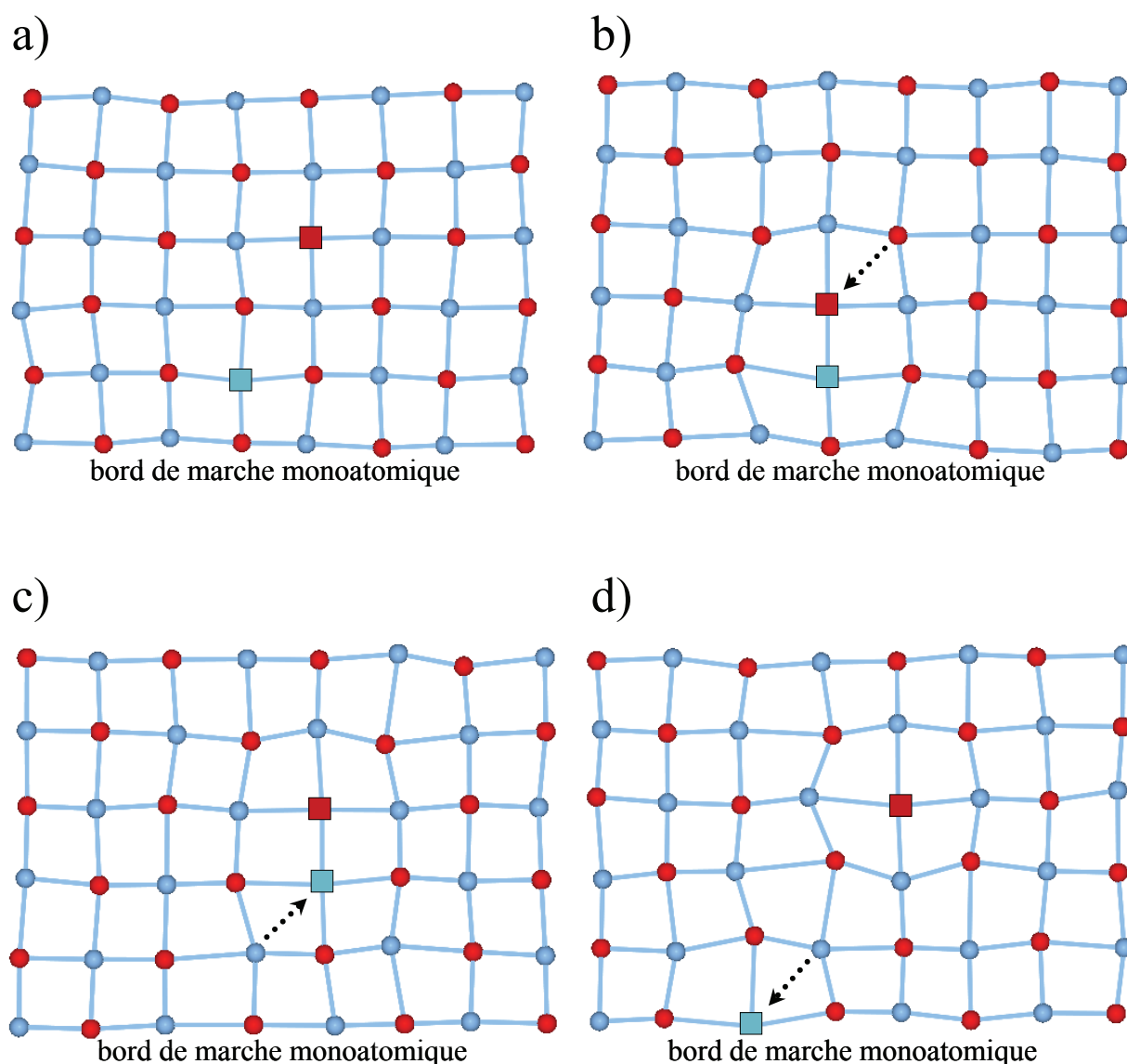


Figure 3.8 – Compétition entre la deuxième lacune (O) de la paire de Schottky et le bord de la marche. (a) la configuration initiale, (b) la bilacune près du bord de marche, (c) la bilacune sur la terrasse, (d) la première lacune atteint le bord de marche.

[Gen2003] montre le même comportement pour une molécule adsorbée près du bord de marche. L'énergie d'activation de diffusion de la molécule adsorbée sur la surface, qui dépend du mécanisme de diffusion, se situe entre 0.28 eV et 0.61 eV. L'enthalpie d'activation de la même molécule près du bord de marche est de 0.05 eV. L'effet Schwoebel a donc beaucoup

diminué l'énergie d'activation. La comparaison des transitions $4NN \rightarrow 3NN$ en surface et au bord de la marche montre que, conformément à l'effet Schwoebel inverse qui attire les lacunes vers le bord de marche, la hauteur de la barrière d'énergie d'activation est plus élevée pour la transition où une lacune quitte le bord que pour une transition où les deux lacunes sont situées en surface. Mais, l'effet Schwoebel inverse est plus faible dans ce cas. L'augmentation d'énergie d'activation n'atteint qu'environ 30%.

La migration d'une lacune au bord de la marche se fait en « zigzag », voir la figure 3.9. Les deux lacunes du défaut de Schottky se trouvent au bord de la marche et sont éloignées l'une de l'autre. L'une des lacunes quitte le bord de marche pour se rapprocher de la deuxième lacune

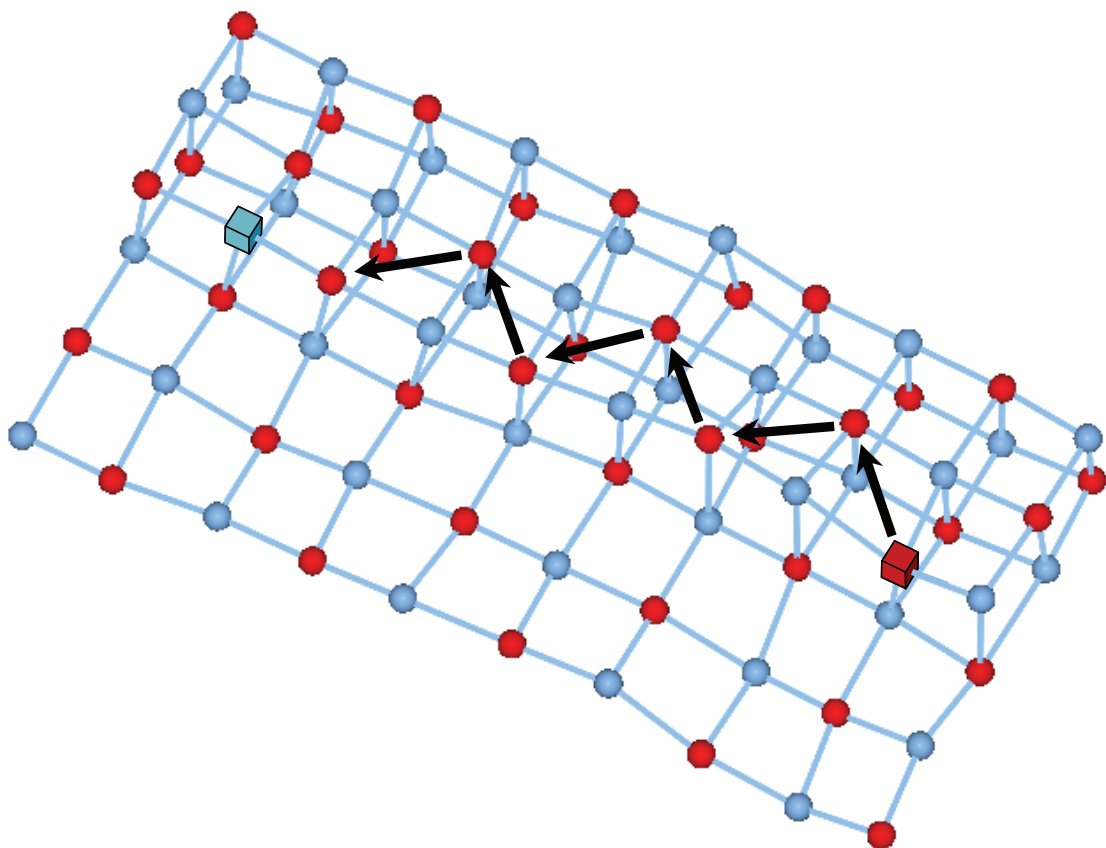


Figure 3.9 – Une migration en « zigzag » d'une lacune de magnésium de la paire de Schottky, au bord d'une marche $\langle 100 \rangle$.

du défaut de Schottky et revenir rapidement sur le bord de marche. On peut également observer le « zigzag » de la migration en surface. Il suffit pour cela d'aligner deux lacunes suivant une direction $\langle 100 \rangle$. L'une des variantes possibles en forme de zigzag pour la surface est présentée sur la figure 3.10.

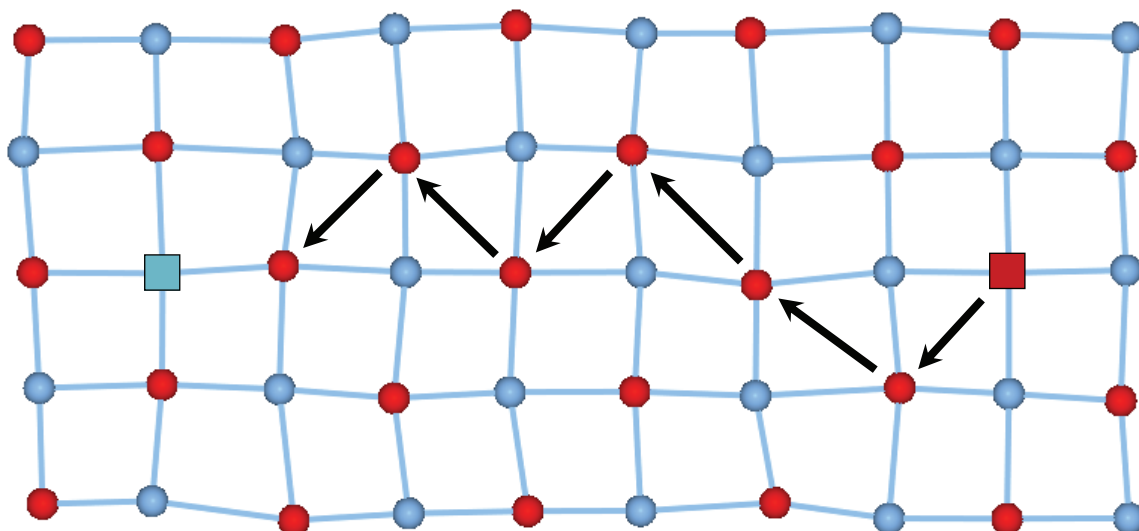


Figure 3.10 – Une migration en « zigzag », en surface, pour une paire de Schottky alignée suivant une direction $\langle 100 \rangle$.

3.7. Temps de vol

Les temps de vol des sauts atomiques, qui correspondent aux durées de ces transitions, ont également été calculés. Les valeurs sont rassemblées dans le tableau 3.6. Pour la surface plane, le temps de vol ne dépend ni de la température ni de la transition. Sa valeur de 0.25 ps inclut le temps passé dans l'état intermédiaire (0.1 ps). Au bord de la marche, le temps de vol de la transition $4\text{NN} \rightarrow 3\text{NN}$ est le même, ainsi que celui de la transition d'une lacune isolée située près du bord de marche et appartenant à une configuration mixte BT (la transition n'est pas incluse dans le tableau). Néanmoins, le temps de vol de la transition $3\text{NN} \rightarrow 1\text{NN}$ est plus court, seulement 0.15 ps. Ce fait ne nous a pas étonné, parce que l'énergie d'activation associée à cette transition est très faible et que la lacune subit la forte attraction de la deuxième lacune de la paire de Schottky et l'effet Schwoebel inverse.

Tableau 3.6 – Le temps de vol, τ , des ions et des lacunes pendant les transitions de Schottky étudiées.

transition	τ (ps) 700-1100 K
surface plane	
$10\text{NN} \rightarrow 6\text{NN}$	0.22 ± 0.07
$6\text{NN} \rightarrow 3\text{NN}$	0.25 ± 0.10
$3\text{NN} \rightarrow 1\text{NN}$	0.27 ± 0.11
$4\text{NN} \rightarrow 3\text{NN}$	0.24 ± 0.09
bord de marche	
$4\text{NN} \rightarrow 3\text{NN}$	0.22 ± 0.07
$3\text{NN} \rightarrow 1\text{NN}$	0.15 ± 0.07

3.8. Conclusion

Nous avons présenté l'étude du défaut de Schottky en surface plane et au bord de la marche {100}. Les enthalpies de formation calculées augmentent de manière monotone avec la distance entre les lacunes cationique et anionique, en surface et au bord de la marche, comme en volume. Par conséquent, la configuration la plus stable du défaut de Schottky est la bilacune. De plus, l'enthalpie de formation dépend sensiblement du nombre de coordination des ions qui forment les lacunes. La règle générale est la suivante : plus le nombre de coordination est petit, plus l'enthalpie de formation est petite. Le défaut est donc plus stable en surface qu'en volume, et encore plus stable au bord de la marche que sur les terrasses.

Bien qu'en principe, la bilacune soit thermodynamiquement la configuration la plus stable du défaut de Schottky, l'état qui est réellement observé dépend de la température et des barrières d'activation associées à la migration des lacunes en volume et en surface. Nous avons montré que pour la surface et le bord de marche, la migration atomique se produit par le mécanisme lacunaire. Pour les deux systèmes, la longueur du saut atomique, qui se produit suivant une direction $\langle 110 \rangle$, est égale à $a/\sqrt{2}$ et correspond à la distance la plus courte entre deux sites du même type. Pendant le saut, l'atome reste environ 0.1 ps dans un état intermédiaire que nous avons identifié.

L'énergie d'activation associée à la migration, déterminée à l'aide d'un graphique d'Arrhenius, est de l'ordre de plusieurs dixièmes d'eV en surface et diminue avec la température. Les transitions de Schottky successives réduisent progressivement la distance entre les deux lacunes. Dans ce cas, on constate que plus la distance est petite, plus l'énergie d'activation est petite. Au bord de la marche monoatomique, les transitions alternent un processus thermiquement activé, caractérisé par une barrière d'activation élevée, et un processus non activé. Lors du premier processus, la lacune quitte le bord de marche par la terrasse supérieure. Au cours du processus non activé qui suit, la lacune migre à partir de la terrasse et revient en bord de marche. C'est pourquoi, la migration à longue distance ressemble à un motif en « zigzag ». Tout ça suggère l'effet Schwoebel inverse pour les atomes qui quittent le bord de marche pour la terrasse supérieure en échange avec les lacunes qui s'y installent.

Pendant la croissance cristalline, quelles que soient les espèces déposées, atomes ou molécules, la molécule de MgO adsorbée est mobile. Après le dépôt d'un grand nombre de molécules, les clusters (agrégats) se forment et les lacunes de magnésium et d'oxygène apparaissent obligatoirement. Il est important de savoir si elles peuvent migrer. Ce chapitre a répondu à cette question. Les deux types de lacunes de surface sont aussi mobiles que les

espèces adsorbées (admolécule de MgO et adatome de Mg) [Gen05, Gen09]. De plus, elles peuvent migrer facilement dans les clusters, tandis que les espèces atomiques sont mobiles uniquement au bord des clusters. Par conséquent, la migration des lacunes doit être prise en compte dans n'importe quelle modélisation de la croissance. Au contraire, les lacunes de volume qui sont le résultat de la croissance couche par couche peuvent être considérées comme immobiles lors de la croissance de surface [Gil07, DeV92].

Chapitre 4

Développement du code de Monte Carlo Cinétique (adapté à la croissance homoépitaxiale de $\text{MgO}\{100\}$ à partir de molécules)

4.1. Introduction

La plus grande partie de notre travail a été consacrée au développement du code de MCC. Ce code simule la croissance homoépitaxiale de $\text{MgO}\{100\}$ à partir de molécules. L'écriture de ce code a été faite en plusieurs étapes. Nous avons commencé par un code où les molécules étaient seulement déposées, mais dans lequel la diffusion n'a pas été prise en compte. Puis, nous avons poursuivi en ajoutant les mécanismes de diffusion de surface des molécules. Les difficultés rencontrées ont été de deux types : les erreurs de programmation et les problèmes algorithmiques. Ces derniers ont été plus difficiles à résoudre. Nous avons en effet changé à plusieurs reprises des parties de nos algorithmes pour prendre en compte des situations nouvelles qui apparaissaient pendant la simulation de la croissance. L'étape suivante nous a permis de tenir compte des variations d'environnement local. La dernière phase de développement a été l'introduction de la migration des lacunes qui apparaissent spontanément au cours de la croissance. Le code est écrit en fortran, sa longueur dépasse quinze mille lignes et son développement a duré environ un an. Le temps de calcul d'une simulation varie de quelques minutes à plusieurs jours sur un PC performant.

4.2. Le réseau rigide

L'une des approximations importantes est l'utilisation d'un réseau rigide. En effet, les vibrations des atomes sont supposées jouer un rôle négligeable lors de la croissance. Les atomes sont donc caractérisés par des positions fixes repérées sur un réseau rigide. Ce réseau est représenté par un tableau fortran, *ires*, à trois dimensions qui correspondent aux trois dimensions de l'espace. Les deux premières dimensions, x et y , correspondent au plan de surface, tandis que la troisième, z , est la direction de croissance. Nous avons fait varier largement la taille de cette surface et grâce aux conditions aux limites périodiques suivant x et y , une surface de plusieurs dizaines de sites sur plusieurs dizaines de sites est suffisante. Une molécule qui migre et qui traverse un "bord" de la boîte de simulation réapparaît donc par le

côté opposé. Ces conditions aux limites suppriment les effets des bords de la boîte et simulent une surface infinie, mais ne donnent pas une taille infinie au système. La dimension perpendiculaire à la surface n'est évidemment pas soumise à des conditions aux limites périodiques. Le choix de la dimension suivant z du tableau *ires* limite le nombre de couches de croissance. *Nota bene*, avant le début de la croissance, le tableau *ires* est initialisé de sorte que tous les sites du réseau rigide, sauf les sites du plan du substrat, soient vides. Les valeurs affectées aux éléments du tableau sont les suivantes :

$ires(i,j,k)=0$, le site (i,j,k) est vide

$ires(i,j,k)=\pm 2$, un ion magnésium occupe le site (i,j,k)

$ires(i,j,k)=\pm 3$, un ion oxygène occupe le site (i,j,k)

Les sites occupés par des atomes qui appartiennent à des molécules libres ont un *ires* positif. Les molécules libres diffusent sur la surface de MgO pendant la simulation. Les sites occupés par des atomes de molécules qui ne diffusent plus parce qu'ils sont à l'intérieur d'un cluster ou d'une couche déjà recouverte ont un *ires* négatif. Dans le cas particulier des marches polyatomiques, la molécule peut également diffuser dans le plan de la marche, sous la terrasse. La diffusion verticale de ces molécules est pareille à la diffusion se produisant sur une terrasse. Les valeurs de *ires* comprises entre 4 et 11 sont réservées aux positions de ces molécules. Ces huit valeurs correspondent à l'orientation du plan de la marche et au type d'ion. Par ailleurs, deux valeurs de *ires* positives, temporairement multipliées par dix, identifient la molécule qui vient de réaliser une action au cours de l'itération MC.

4.3. Le substrat

La croissance épitaxiale est toujours réalisée à partir d'un substrat. Le choix du substrat doit donc être un paramètre de la simulation. La première option possible est un substrat parfait. Pour l'obtenir dans le code de Monte Carlo cinétique, une couche complète d'atomes est suffisante, parce que l'on ne prend pas en compte explicitement les interactions électrostatiques entre les atomes. La deuxième possibilité est de choisir un substrat rugueux, avec de grands ou petits monticules (clusters sur plusieurs couches), ou des marches polyatomiques, suivant le but de la simulation. La croissance à partir du substrat parfait donne plus d'informations sur la diffusion des molécules, la formation des clusters (nucléation) et l'apparition des lacunes par rapport à la croissance à partir d'un substrat rugueux qui permet d'étudier le changement de rugosité pendant la croissance homoépitaxiale. La plupart de nos simulations de MCC ont donc été réalisées avec le substrat parfait. La dernière mais très importante option propose d'utiliser comme substrat les résultats des simulations précédentes,

la surface d'une couche mince sert alors de substrat. Autrement dit, on peut arrêter et recommencer la simulation pour étudier non seulement le résultat final de la croissance, mais également observer la croissance cristalline étape par étape.

4.4. Incorporation de P , de T et du temps (théorie cinétique des gaz)

De quoi a-t-on besoin en pratique pour réaliser la croissance épitaxiale ? D'un jet moléculaire sous pression (P), d'un substrat pour déposer les molécules et d'une température (T) différente de 0 K (la croissance cristalline est un processus thermiquement activé). Nous venons de présenter le substrat, il reste donc à incorporer dans le code les paramètres P et T et le jet moléculaire. Qu'est-ce qu'un jet moléculaire ? C'est un gaz moléculaire orienté. Que sont les paramètres P et T ? Ce sont les paramètres cinétiques. On a donc besoin de la théorie cinétique des gaz ! On trouve dans la référence [Pru1983] la relation :

$$Z(P, T) = \frac{P \cdot b}{\sqrt{M_r \cdot T}} \quad (4.1)$$

Z – densité de flux (molécules $\text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$), représente le nombre d'atomes ou de molécules déposés aléatoirement sur les sites de surface par unité de temps

P – pression du jet de gaz sur la surface cristalline (Torr)

T – température thermodynamique du jet de gaz (Kelvin)

b – constante : $3.51 \cdot 10^{26}$ (molécules $\text{m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{K}^{1/2} \text{Torr}^{-1}$)

M_r – masse moléculaire relative du gaz

Les paramètres T et P sont choisis avant le début de la simulation. Ils contrôlent la vitesse, la morphologie et la durée de la croissance. Le temps dans notre cas dépend de la densité de flux qui donne le nombre de molécules déposées pendant l'unité de temps et qui est donc la fréquence de dépôt. On ne fait pas de tirage de nombres aléatoires pour le calcul de ce temps. La fréquence de dépôt des molécules donne donc la probabilité du dépôt. Des densités de flux obtenues par l'expression 4.1 sont présentées dans le tableau 4.1.

4.5. Incorporation des énergies d'activation

Après son arrivée sur la surface, la molécule commence à diffuser. On a besoin de deux choses pour incorporer cette diffusion dans le code de MCC : savoir de quelles façons se déplace la molécule et connaître la fréquence de chaque type de diffusion. Les événements qui se produisent sur la surface sont connus par de [Gre03], pour la molécule, et du chapitre 3, pour les lacunes, et seront présentés dans les paragraphes suivants. La théorie de l'état

Tableau 4.1 – Densité de flux Z (molécules $m^{-2} s^{-1}$) en fonction de la pression et de la température. Par exemple, $Z=3.204 \cdot 10^{22}$ molécules $m^{-2} s^{-1}$ correspond au dépôt d'une molécule sur une surface de 50×50 sites² toutes les 250 ns.

T K	P			
	10^{-2} Torr	10^{-1} Torr	1 Torr	10 Torr
300	$3.204 \cdot 10^{22}$	$3.204 \cdot 10^{23}$	$3.204 \cdot 10^{24}$	$3.204 \cdot 10^{25}$
400	$2.775 \cdot 10^{22}$	$2.775 \cdot 10^{23}$	$2.775 \cdot 10^{24}$	$2.775 \cdot 10^{25}$
500	$2.482 \cdot 10^{22}$	$2.482 \cdot 10^{23}$	$2.482 \cdot 10^{24}$	$2.482 \cdot 10^{25}$
600	$2.266 \cdot 10^{22}$	$2.266 \cdot 10^{23}$	$2.266 \cdot 10^{24}$	$2.266 \cdot 10^{25}$
700	$2.098 \cdot 10^{22}$	$2.098 \cdot 10^{23}$	$2.098 \cdot 10^{24}$	$2.098 \cdot 10^{25}$
800	$1.962 \cdot 10^{22}$	$1.962 \cdot 10^{23}$	$1.962 \cdot 10^{24}$	$1.962 \cdot 10^{25}$
900	$1.850 \cdot 10^{22}$	$1.850 \cdot 10^{23}$	$1.850 \cdot 10^{24}$	$1.850 \cdot 10^{25}$
1000	$1.755 \cdot 10^{22}$	$1.755 \cdot 10^{23}$	$1.755 \cdot 10^{24}$	$1.755 \cdot 10^{25}$
1100	$1.673 \cdot 10^{22}$	$1.673 \cdot 10^{23}$	$1.673 \cdot 10^{24}$	$1.673 \cdot 10^{25}$
1200	$1.602 \cdot 10^{22}$	$1.602 \cdot 10^{23}$	$1.602 \cdot 10^{24}$	$1.602 \cdot 10^{25}$

de transition [Eyr35, Gla41] permet de relier les énergies d'activation (qui sont connues) de la diffusion de la molécule MgO ou des lacunes de Mg et de O aux fréquences de ces mécanismes de diffusion :

$$v_i = v_0 \exp(-E_a^i / k_B T) \quad (4.2)$$

v_i – fréquence à la quelle une molécule ou une lacune quitte son site (s^{-1}) par le mécanisme i

E_a^i – énergie d'activation pour qu'une molécule ou une lacune puisse quitter son site (eV) par le mécanisme i

k_B – constante de Boltzman ($eV K^{-1}$)

T – température du dépôt (Kelvin)

v_0 – fréquence universelle qui ne dépend que de la température (s^{-1})

$$v_0 = k_B T / h \quad (4.3)$$

h – constante de Planck ($eV s$)

La probabilité, P_i , de chaque événement de diffusion considéré est calculée de la façon suivante :

$$P_i = v_i / \sum_i v_i \quad (4.4)$$

Si, dans la réalité, le dépôt et la diffusion sont des processus indépendants et simultanés, dans notre code de MCC un pas de simulation ne correspond qu'à un événement

(soit le dépôt, soit la diffusion). Nous ajoutons alors la fréquence du dépôt dans l'expression (4.4) et obtenons la liste complète des probabilités.

4.6. Le dépôt et l'évaporation

L'algorithme du code qui permet de réaliser le dépôt moléculaire est assez simple. On sait d'après le paragraphe 4.4 que la fréquence de dépôt est déterminée suivant la théorie cinétique des gaz. Il nous reste à définir les sites de dépôt des molécules qui arrivent une par une sur la surface.

Le choix du site d'atterrissage d'une molécule s'obtient à l'aide de nos "bien-aimés" nombres aléatoires. Le tirage au hasard des deux premiers nombres donne les coordonnées x et y de l'un des deux atomes de la molécule déposée. On examine ensuite la colonne des z associée au couple de coordonnées (x,y) déjà choisi. On parcourt cette colonne à partir du z maximum de notre boîte de simulation et on place le nouvel atome au-dessus du premier site occupé que l'on rencontre. Ce site occupé et la structure de MgO définissent le type de l'atome déposé : sur un atome d'oxygène on dépose un atome de magnésium, et sur un atome de magnésium on dépose un atome d'oxygène.

On connaît le type du deuxième atome de la molécule puisque le type du premier est déjà défini. Le deuxième atome a, au total, cinq possibilités de dépôt, quatre sites autour du premier atome et le cinquième placerait la molécule en position verticale (voir la figure 4.1).

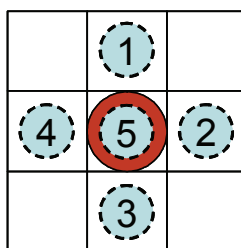


Figure 4.1 – Les cinq possibilités de dépôt du deuxième atome (bleu) d'une molécule MgO autour du premier atome déposé (rouge).

On cherche d'abord à savoir s'il y a au moins un site libre destiné au deuxième atome et dans le même plan que l'atome déposé (sites 1 à 4 de la figure 4.1). Si ces quatre sites sont occupés, on dépose le deuxième atome sur le premier, c'est le cas du dépôt vertical. Sinon (c'est ce qui se passe, bien sûr, dans la majorité des cas), on réalise un tirage au hasard pour choisir l'un des quatre sites (site 1 choisi, par exemple). Il y a alors encore deux possibilités : soit ce site est libre, soit il est déjà occupé. Si le site est libre, on réalise donc le dépôt de la molécule. Si le site est occupé, on choisit un nouveau site selon la règle du sens horaire : site 2 dans le cas de l'exemple. On peut avoir à répéter cette opération jusqu'à trois fois.

Une dernière étape est encore nécessaire au dépôt de notre molécule MgO. On examine le site sous le deuxième atome déposé. Si ce site est vide mais n'est pas une lacune, la molécule "balance" au bord d'une marche (voir la figure 4.2). Mais le dépôt n'est pas encore terminé. Pour le finir, on laisse tomber la molécule. La hauteur de la marche ne joue aucun rôle, la molécule tombe d'une marche monoatomique comme d'une marche polyatomique.

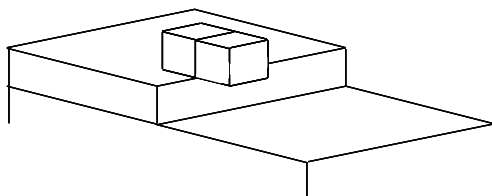


Figure 4.2 – Une molécule de MgO balance au bord d'une marche, sa position est complètement instable.

Cette dernière séquence d'actions n'est pas un mécanisme réel de dépôt, mais permet au code de prendre en compte la préférence de la molécule MgO de la figure 4.2 pour la configuration 1 présentée sur la figure 4.3. En fait, quelle que soit son origine, la configuration 2 de la figure 4.3 n'est jamais considérée explicitement dans le code. Les raisons en seront données dans le paragraphe 4.7. Le choix de ce comportement peut notamment s'expliquer par un modèle de liaisons coupées. En effet les atomes d'un bord de marche attirent la molécule déposée.

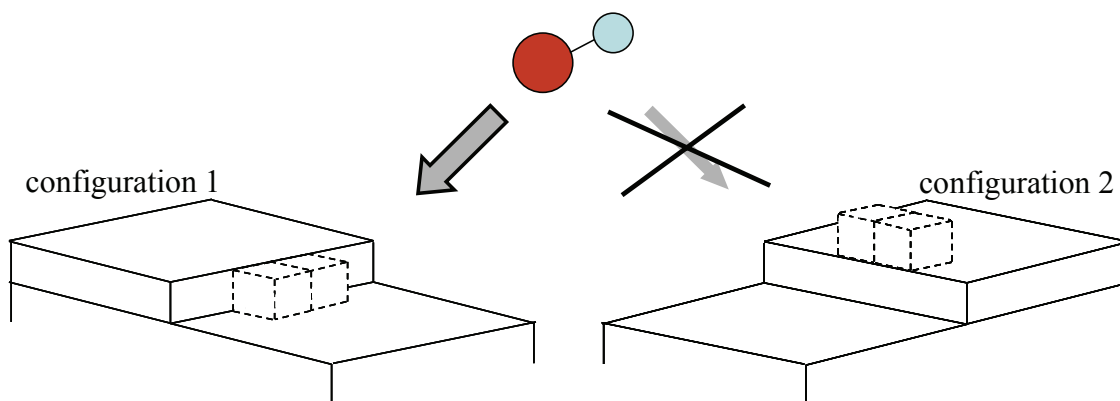


Figure 4.3 – Préférence de la molécule déposée pour la configuration 1.

On peut dire que l'événement inverse du dépôt d'une molécule est son évaporation. Les calculs de DFT-GGA ont montré que l'énergie d'activation associée à l'évaporation de MgO est d'environ 2.5 eV [Gen03]. Une telle hauteur de barrière est trop élevée pour que cet événement ait besoin d'être inclus dans le code. L'évaporation est par conséquent absente de notre modèle de croissance.

4.7. La « downward diffusion »

Dans le cas de la croissance de MgO par dépôt de molécules, Gregory Geneste [Gén03] a mis en évidence la présence d'une barrière de Schwoebel dont la hauteur est très petite (barrière d'activation de 0.05 eV), il parle même d'absence de barrière dans le cas où la molécule se trouve dans la configuration 2 de la figure 4.3. L'effet d'une telle barrière est le suivant : les molécules qui migrent sur les terrasses supérieures tombent très facilement et même nécessairement, en bas de la marche dès qu'elles atteignent un bord de marche ou de cluster. Une fois la marche franchie, spontanément, les molécules ne peuvent plus remonter sur les terrasses supérieures.

Dans le paragraphe 4.6 nous avons déjà commencé à décrire les conséquences d'une très faible barrière de Schwoebel sur la croissance de MgO, mais seulement en termes de préférence d'une configuration par rapport à une autre (voir figure 4.3). Maintenant, on sait qu'une molécule dans la configuration 2 provient soit du dépôt direct, soit de la diffusion sur une terrasse. Ensuite, elle tombe presque immédiatement pour donner la configuration 1. Ce type de diffusion porte le nom de "downward diffusion".

Dans notre code de MCC, après chaque action (dépôt ou diffusion) on examine la nouvelle position de la molécule qui vient de bouger. Si cette molécule se trouve au bord d'un cluster, elle tombe sur la terrasse inférieure et s'intègre au cluster. Il est important de mentionner que, dans notre code, ce type de diffusion n'est pas un événement de diffusion indépendant, mais plutôt la conséquence inéluctable de l'action qui a conduit cette molécule au bord d'une marche.

4.8. Les mécanismes de diffusion.

Quand une molécule de MgO se dépose sur une surface plane et idéale, elle commence à diffuser. Il y a quatre mécanismes de diffusion qui ont été identifiés pour la molécule [Gen03, Gen05]. Les quatre ont bien sûr été inclus dans notre modèle de croissance.

Le premier de ces mécanismes est la rotation simple de l'atome de magnésium autour de l'atome d'oxygène. La molécule tourne de 90°. Le mécanisme est décrit sur la figure 4.4a. Le deuxième mécanisme est similaire au premier, c'est la rotation cette fois de l'atome d'oxygène autour de l'atome de magnésium (voir la figure 4.4b). Le troisième mécanisme est moins intuitif et moins facile à expliquer. Il s'agit de l'échange de l'atome Mg de la molécule avec un atome Mg de la surface. Tout d'abord l'atome Mg adsorbé tourne de 45° autour de l'atome O de la molécule (figure 4.5a), puis glisse sous l'atome O et "chasse" l'ion de Mg de surface auquel le O adsorbé est lié (figure 4.5b), pour venir finalement le remplacer (figure

4.5c). Au final, le centre de masse de la molécule se trouve déplacé et l'ion Mg de départ a été intégré à la surface. Au cours de ce mécanisme un état intermédiaire de longue durée de vie (0.1 ps) apparaît. Il est constitué de l'atome d'oxygène et des deux atomes de magnésium qui s'échangent. Une image de cet état "triplet" est donnée sur la figure 4.5b.

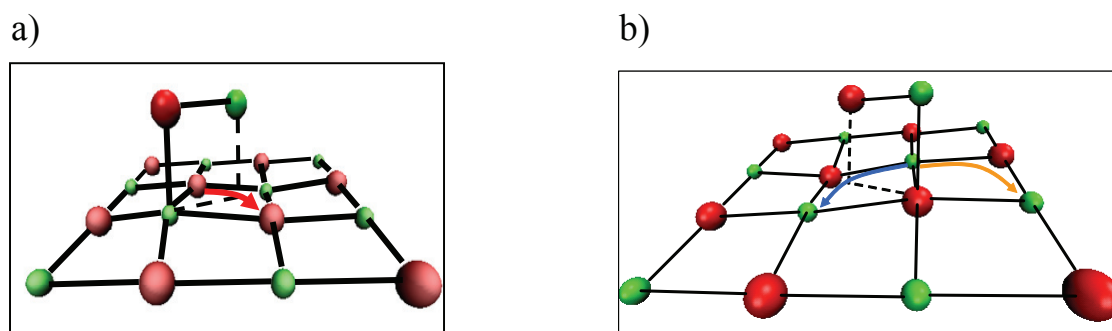


Figure 4.4 –Mécanismes de diffusion. (a) Rotation de l'atome Mg (petite sphère, vert) autour de l'atome O (grande sphère, rouge), ou (b) rotation de l'atome O autour de l'atome Mg.

Le dernier est le mécanisme de diffusion "moléculaire". Les deux ions de la molécule opèrent simultanément deux mouvements parallèles en direction des sites d'adsorption les plus proches. Le mécanisme est montré sur la figure 4.6.

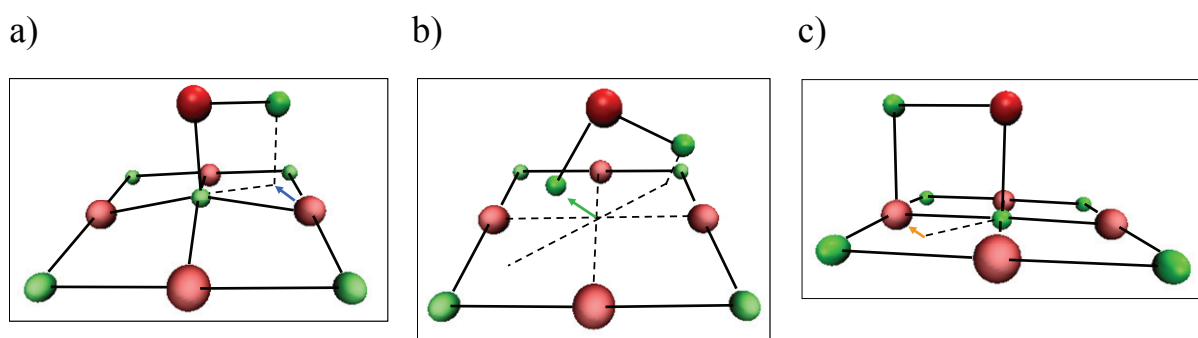


Figure 4.5 –Mécanisme d'échange de Mg. (a) L'atome Mg tourne de 45° autour de O, (b) l'atome Mg glisse sous l'atome O, (c) l'atome Mg de la surface le remplace. O, grande sphère, rouge; Mg, petite sphère, vert.

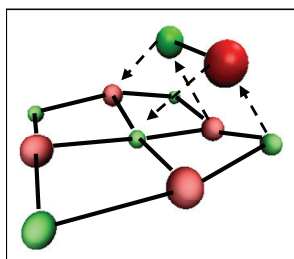


Figure 4.6 –Mécanisme de diffusion moléculaire. O, grande sphère, rouge; Mg, petite sphère, vert.

Les énergies d'activation des mécanismes décrits sont présentées dans le tableau 4.2. N'oublions pas qu'il s'agit de la diffusion de la molécule seule sur une surface plane. Le mécanisme le plus complexe, l'échange de Mg, possède l'énergie d'activation la plus basse, il

est donc très fréquent. La rotation de Mg autour de l'atome d'oxygène est également un événement assez fréquent, mais la rotation de O autour de Mg est très rare. La diffusion moléculaire a l'énergie d'activation la plus élevée parmi les quatre.

Tableau 4.2 – Les énergies d'activation calculées par DM et DFT-GGA pour les quatre mécanismes de diffusion [Gen03, Gen09]. En italique, celles introduites dans le code de MCC.

mécanisme	E _a (eV), DM – potentiel de Matsui [Mat89]		E _a (eV), DFT-GGA
	700–900 K	900–1100 K	
rotation de Mg	<i>0.20 ± 0.01</i>	<i>0.20 ± 0.01</i>	0.35
rotation de O	<i>0.50 ± 0.05</i>	<i>0.50 ± 0.05</i>	0.46
échange de Mg	<i>0.26 ± 0.02</i>	<i>0.12 ± 0.02</i>	0.28
diffusion moléculaire	<i>0.50 ± 0.05</i>	<i>0.50 ± 0.05</i>	0.53

Pour la diffusion du magnésium atomique, la barrière à franchir est de 0.30 eV [Gen03]. Dans le cas de la diffusion de l'oxygène atomique, l'énergie d'activation est de 0.90 eV [Gen03]. L'ordre de grandeur de ces énergies est le même que celui des barrières d'énergie associées aux mécanismes de diffusion de la molécule. L'atome de Mg est ainsi le plus mobile dans les deux cas. Les mécanismes d'échange et de rotation du magnésium sont donc des événements fréquents. Les mécanismes de diffusion avec la participation de l'atome d'oxygène sont des événements relativement rares. Néanmoins, les valeurs des énergies d'activation de rotation de l'oxygène et de diffusion moléculaire sont plus petites que celle associée à la migration de l'oxygène atomique. La présence de Mg semble rendre l'atome d'oxygène plus mobile.

Pendant la croissance, la molécule qui diffuse n'est plus isolée puisque la surface n'est plus idéale, elle est entourée par d'autres molécules et peut rencontrer des obstacles comme des marches ou des lacunes. Il s'agit de l'environnement local de la molécule. Cet environnement joue un rôle important, parce qu'il peut changer l'énergie d'activation associée à la diffusion de la molécule. Ainsi, une molécule près d'un bord de marche (voir la figure 4.7) est sujette à l'un des mécanismes de diffusion typiques, mais cette fois avec une barrière d'énergie d'activation beaucoup plus basse. Une molécule qui pendant la migration s'est collée à une autre (figure 4.8a) ou même à un cluster (figure 4.8b) a également une barrière moins haute à franchir. Les énergies d'activations diminuées par un environnement local sont présentées dans le tableau 4.3. Il est intéressant de constater que l'énergie d'activation de la rotation de O n'est pas modifiée par la présence de molécules voisines qui participent à la formation des clusters.

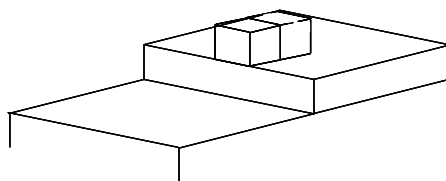


Figure 4.7 –Environnements locaux. Une molécule se trouve près du bord d'une marche.

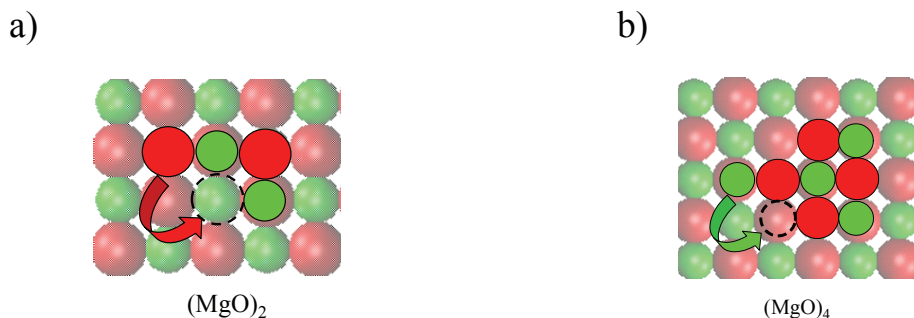


Figure 4.8 –Environnements locaux. (a) rotation de Mg pour former le cluster (MgO)₂, (b) rotation de Mg pour former le cluster (MgO)₄. Mg, petite sphère, vert; O, grande sphère, rouge.

Une contribution importante dans notre modèle de croissance est la migration des lacunes constituant le défaut de Schottky. Les mécanismes de diffusion de ces lacunes ont déjà été présentés en détails dans le chapitre 3. Toutes les transitions se produisant sur la surface (10NN→6NN, 6NN→3NN, 4NN→3NN, 3NN→1NN) et au bord de la marche (4NN→3NN, 3NN→1NN) et leurs énergies d'activation ont été introduites dans le code.

Tableau 4.3 – Les énergies d'activation et l'environnement local de la molécule [Gen03].

Environnement local	E _a (eV), DFT-GGA
rotation de Mg ou O près du bord de marche	0.05
rotation de Mg pour former le cluster (MgO) ₂	0.06
rotation de Mg pour former le cluster (MgO) ₄	0.18

4.9. Les règles de diffusion

Les règles de diffusion, dans le sens où nous les utilisons dans le code, sont définies par des configurations de sites voisins, vides ou occupés, qui offrent des possibilités de migration aux molécules ou aux lacunes. Les principales règles sont les suivantes :

1. La diffusion dans le cas d'un cristal cubique est isotrope, les directions de migration des espèces (molécules de MgO, lacunes de Mg, ou lacunes de O) sont donc choisies au hasard.
2. Les liaisons entre les atomes Mg et O sont fortes, une fois que des molécules se sont agrégées en clusters, elles ne se séparent plus. Autrement dit, un atome lié (en premiers

voisins) à plus de deux atomes (le deuxième atome de la molécule et l'atome de la surface sur lequel il est adsorbé) ne peut plus migrer.

Sur la base de ces deux principes, on a introduit des règles dans le code pour chaque mécanisme de diffusion des espèces qui migrent, pour toutes les situations possibles d'environnements locaux, applicables dans toutes les directions possibles de migration. Par exemple, prenons le cas particulier d'une rotation de Mg dans l'un des deux sens possibles. La figure 4.9 montre des configurations "vide-occupé" qui autorisent ce mécanisme dans trois environnements locaux différents. Il existe deux arguments différents pour définir ces configurations locales. Le premier argument est simplement l'autorisation explicite de déplacement des espèces (les sites 2, 3, 6, 9 doivent être vides pour que l'atome de Mg puisse tourner). Le deuxième argument est destiné à discriminer les environnements locaux (l'un des sites 4 et 10 doit être libre car l'occupation simultanée des deux sites change l'environnement local "surface" en "formation de $(\text{MgO})_2$ "). Il est évident que la molécule sur la surface serait autorisée à tourner dans les deux sens possibles si le site voisin 7 était également vide et le

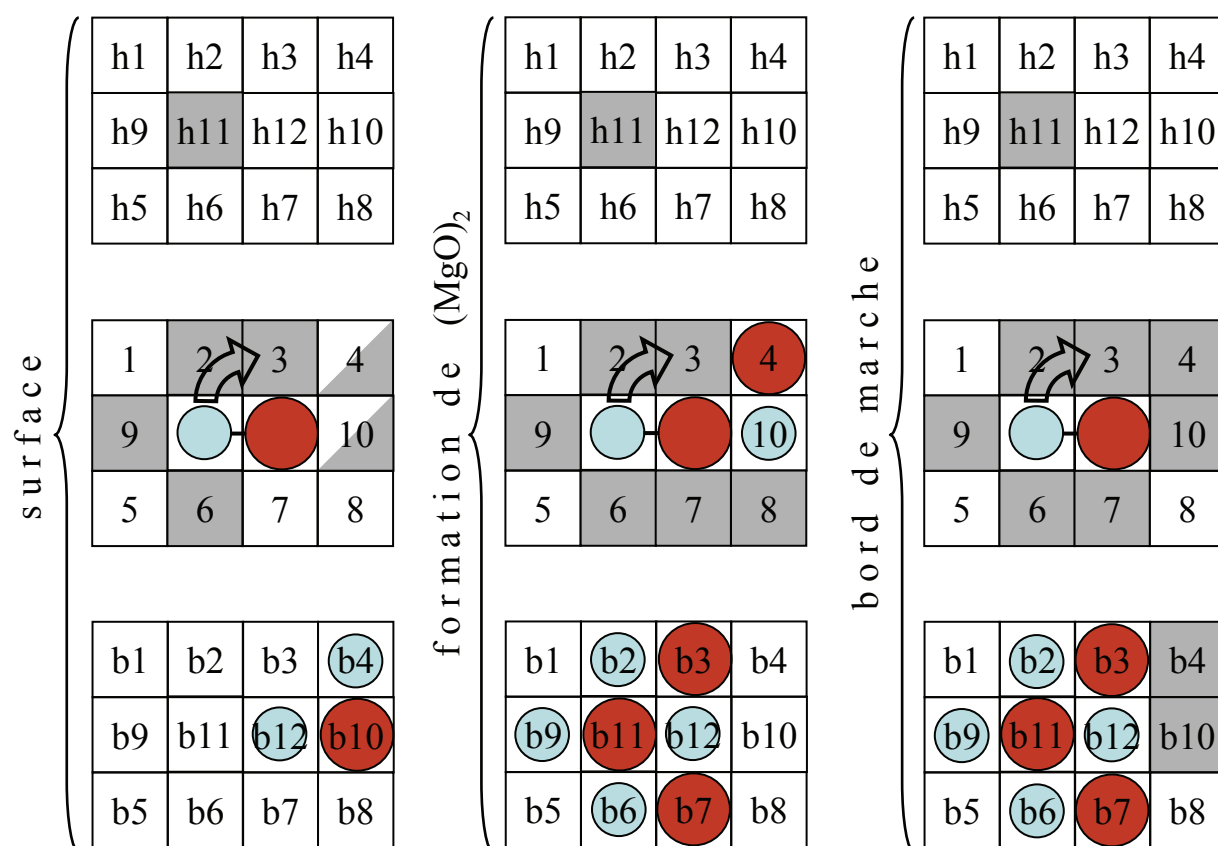


Figure 4.9 – Les règles de diffusion : une rotation de Mg dans l'un des deux sens possibles. Mg, petite sphère, bleu; O, grande sphère, rouge. Les atomes sont dessinés dans les sites qui doivent être occupés. Les sites qui doivent être vides sont colorés en gris. L'un des deux sites à moitié colorés en gris doit être libre. Les sites qui entourent la molécule de MgO sont numérotés, les sites d'indice h sont les sites voisins de la couche supérieure, les sites d'indice b sont les sites voisins de la couche inférieure.

site voisin b8 occupé. Exposer ici toutes les règles, correspondant à tous les événements possibles, n'est pas nécessaire, à notre avis. Les autres mécanismes sont analysés de la même façon que ces cas particuliers, selon les directions de migration et selon l'environnement de l'espèce qui migre.

4.10. Les événements possibles

La figure 4.10 présente tous les événements qui ont été introduits dans le code. Nous avons le dépôt de la molécule de MgO et la diffusion de la molécule et des lacunes de Mg et O. Au dépôt ne correspond qu'un seul événement. Au contraire, les événements de diffusion sont nombreux, il s'agit de dizaines d'événements différents. En effet, la diffusion de chacune des espèces peut être influencée par l'environnement local. Comme on le voit sur le schéma, la molécule et les lacunes possèdent des mécanismes de diffusion différents dans des environnements différents. De plus, la diffusion peut se produire dans plusieurs directions. Un événement de diffusion est donc la réalisation de l'un des mécanismes de migration en fonction de l'environnement d'une espèce dans une direction particulière. L'ensemble de ces événements constitue la liste des événements possibles.

La figure 4.10 donne une image globale de toutes les variantes du comportement des lacunes et des molécules prises en compte dans le code. Néanmoins, pendant la croissance de MgO, les espèces ne sont capables de réaliser qu'une partie des événements qui viennent d'être décrits. Par exemple, si la pression du jet moléculaire est relativement faible (cela correspond à une fréquence de dépôt faible), à la fin de la croissance d'une monocouche, les clusters sont étendus et les molécules s'y accrochent vite. Puis, il ne reste plus de molécules libres, aucune molécule ne peut donc réaliser l'échange de Mg ou la diffusion moléculaire. Ainsi, la liste des événements possibles change à chaque pas de la simulation.

4.11. Choix de l'événement

Nous avons donc une multitude d'événements possibles, chaque événement possède sa fréquence, et le rapport de cette fréquence à la somme des fréquences donne la probabilité de l'événement considéré (paragraphe 4.5). Le code construit la liste des événements possibles à un instant donné. Cette liste est mise à jour à chaque pas de la simulation. Premièrement, on met à zéro les probabilités des événements qui ne sont plus dans la liste. Deuxièmement, on prend soin de renormaliser les probabilités des événements de la liste (somme des probabilités égale à 1). La liste contient N événements i parmi lesquels il faut choisir. Chaque événement i a une probabilité P_i . On place les probabilités P_i entre 0 et 1 de la façon montrée sur la figure

4.11. On tire un nombre aléatoire $\xi \in [0, 1]$, $\sum_{j=1}^{i-1} P_j < \xi < \sum_{j=1}^i P_j$, pour choisir dans ce cas

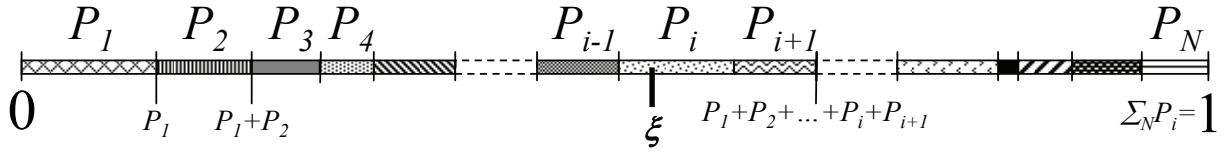


Figure 4.11 – Le choix d'un événement i à l'aide d'un nombre aléatoire ξ .

l'événement i . C'est la méthode de Bortz, Kalos et Lebowitz (voir paragraphe 2.2.4), car le choix est fait uniquement parmi les événements autorisés (ici, par les règles de diffusion). C'est-à-dire que, pour chaque événement autorisé, il y a au moins une molécule ou une lacune qui peut réaliser cet événement.

4.12. Gestion de la liste des événements

La liste des événements est en fait composée d'un ensemble de tableaux fortran, chacun étant dédié à un événement de diffusion particulier défini par la figure 4.10. Ces tableaux contiennent l'ensemble des coordonnées des molécules qui peuvent diffuser ou des atomes qui peuvent migrer pour réaliser la diffusion des lacunes. Chaque événement possible a donc son tableau de trois (lacune) ou six (molécule) coordonnées pour 0 à plusieurs dizaines de molécules ou d'atomes. Cela peut même atteindre plusieurs centaines, ce nombre dépend de la superficie du plan de croissance. Si on n'a aucune espèce dans un tableau, toutes les coordonnées sont logiquement mises à zéro et elles donnent l'indication que l'événement associé ne participera pas au choix de l'action. Il est important de mentionner qu'il n'y a pas de tableau pour l'événement de dépôt. Le but de l'existence des tableaux est la possibilité de choisir parmi les événements autorisés. En effet, le dépôt est toujours autorisé et ne dépend que de la densité de flux des molécules de MgO.

La liste des événements est utilisée à toutes les étapes de la simulation. Sa première utilisation est le choix d'un événement i , que nous avons décrit dans le paragraphe 4.11. Toutes les molécules (ou les atomes) qui sont capables de réaliser cet événement i sont déjà dans le tableau associé et on en tire une (un) au hasard, M_j . Puis, une étape importante est l'actualisation de la liste des événements. M_j a réalisé l'événement i , on le supprime de tous les tableaux où M_j était inscrit. Enfin, on applique à nouveau les règles de diffusion à M_j afin de déterminer quels événements elle sera capable de réaliser à l'itération suivante de la simulation.

Un mouvement d'une lacune ou d'une molécule change la capacité des autres entités à diffuser. Considérons par exemple, une molécule qui a effectué une diffusion moléculaire et

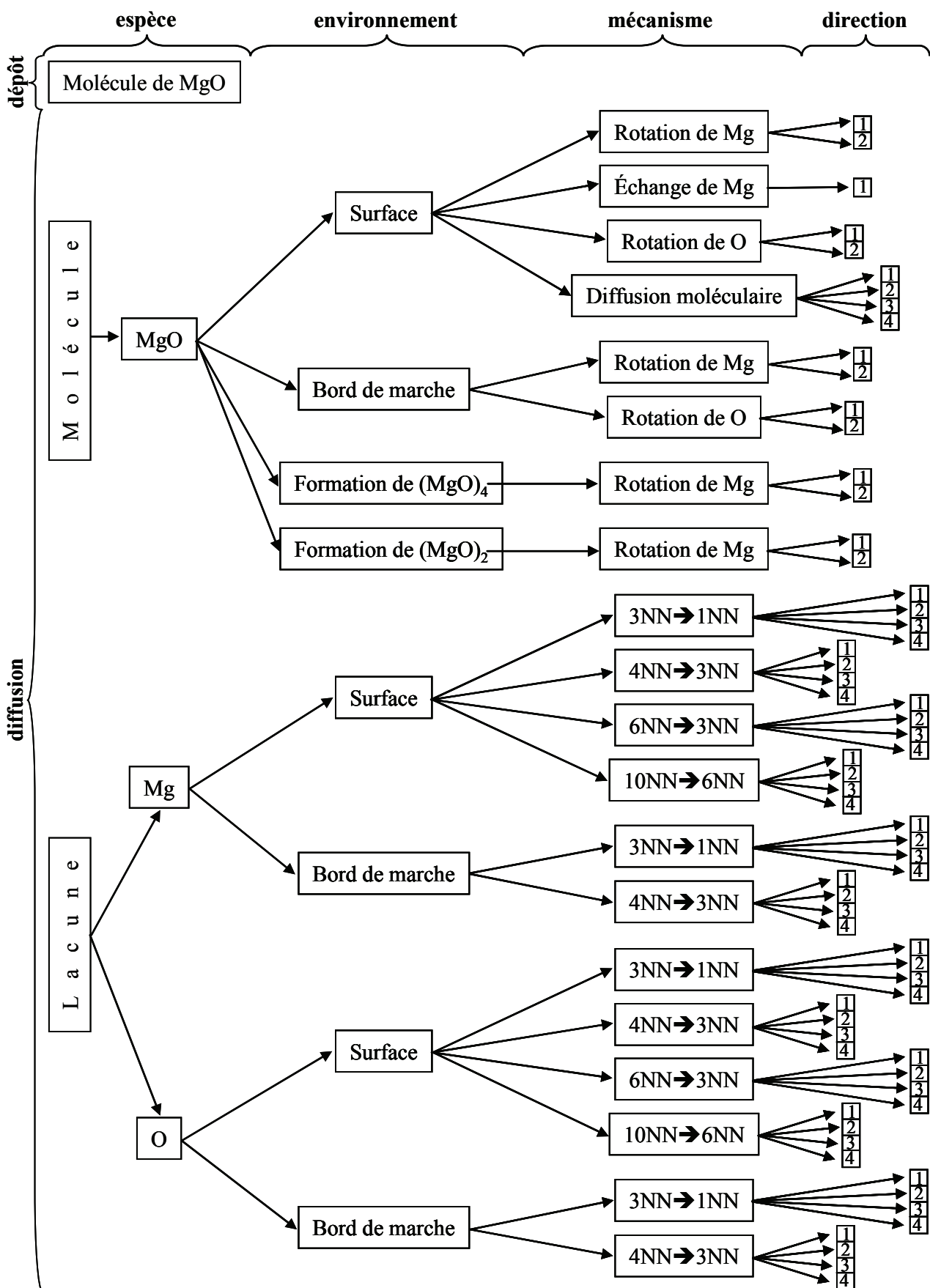


Figure 4.10 – Les événements possibles de notre code de MCC. Un événement de diffusion est un mécanisme de migration dans un environnement donné d'une espèce et dans une direction particulière.

qui a formé un cluster $(\text{MgO})_2$ avec une autre molécule. Ces deux molécules ne peuvent plus diffuser. Après la réalisation de n'importe quel événement (dépôt ou diffusion) il est nécessaire de vérifier les sites voisins de l'entité qui vient de se déplacer. C'est-à-dire que l'on réapplique les règles de diffusion à chaque entité située dans le domaine d'influence de l'entité qui vient de se déplacer. Conformément à ces règles, ces entités peuvent être supprimées ou ajoutées des tableaux. Ensuite, l'actualisation de la liste des événements est faite.

Après le dépôt d'une molécule, si les règles de diffusion l'autorisent, ses coordonnées sont inscrites dans plusieurs tableaux (un tableau pour chaque événement). La molécule est sur un site de *ires* positif (paragraphe 4.2). À la suite de sa migration sur la surface et du rapprochement vers d'autres molécules, le nombre de tableaux, dans lesquels la molécule est inscrite, diminue. Si, après une actualisation (réalisée à chaque pas) de la liste des événements, la molécule est supprimée du dernier tableau où ses coordonnées sont notées, les *ires* de ses sites d'adsorption deviennent négatives. Un site de *ires* négatif ne change plus de signe comme deux molécules liées ne se séparent plus. Évidemment, on n'applique pas les règles de diffusion concernant les molécules à des sites de *ires* négatifs. De plus, la molécule située sur des sites de *ires* négatifs n'est plus une molécule, mais devient deux atomes. Tant qu'un atome demeure en surface, il peut assister la migration d'une lacune voisine, si les règles de diffusion l'autorisent (une lacune peut apparaître pendant la croissance). Un atome de surface situé sur un site de *ires* négatif peut donc être ajouté aux tableaux qui traitent la diffusion des atomes.

4.13. Algorithme complet

L'algorithme de notre programme est développé sur la figure 4.12. Nous commençons par le choix des paramètres initiaux qui incluent les mécanismes de diffusion, le substrat, la pression et la température. L'étape qui précède la boucle principale est le calcul des probabilités des événements en fonction de la pression, de la température et des mécanismes de diffusion choisis. Le code réalise le premier dépôt d'une molécule, si la simulation n'est pas la continuation d'une simulation précédente. Chaque itération commence par une vérification des événements possibles au cours de ce pas MC. Puis, ce sont des nombres aléatoires qui effectuent les choix d'un événement et la réalisation de celui-ci. Ensuite, la simulation entre dans la sous-boucle qui règle les "conséquences" de la réalisation de l'événement, c'est-à-dire le contrôle de chaque molécule et de chaque atome qui ont pu être touchés par cet événement. Le code passe ensuite à l'itération suivante.

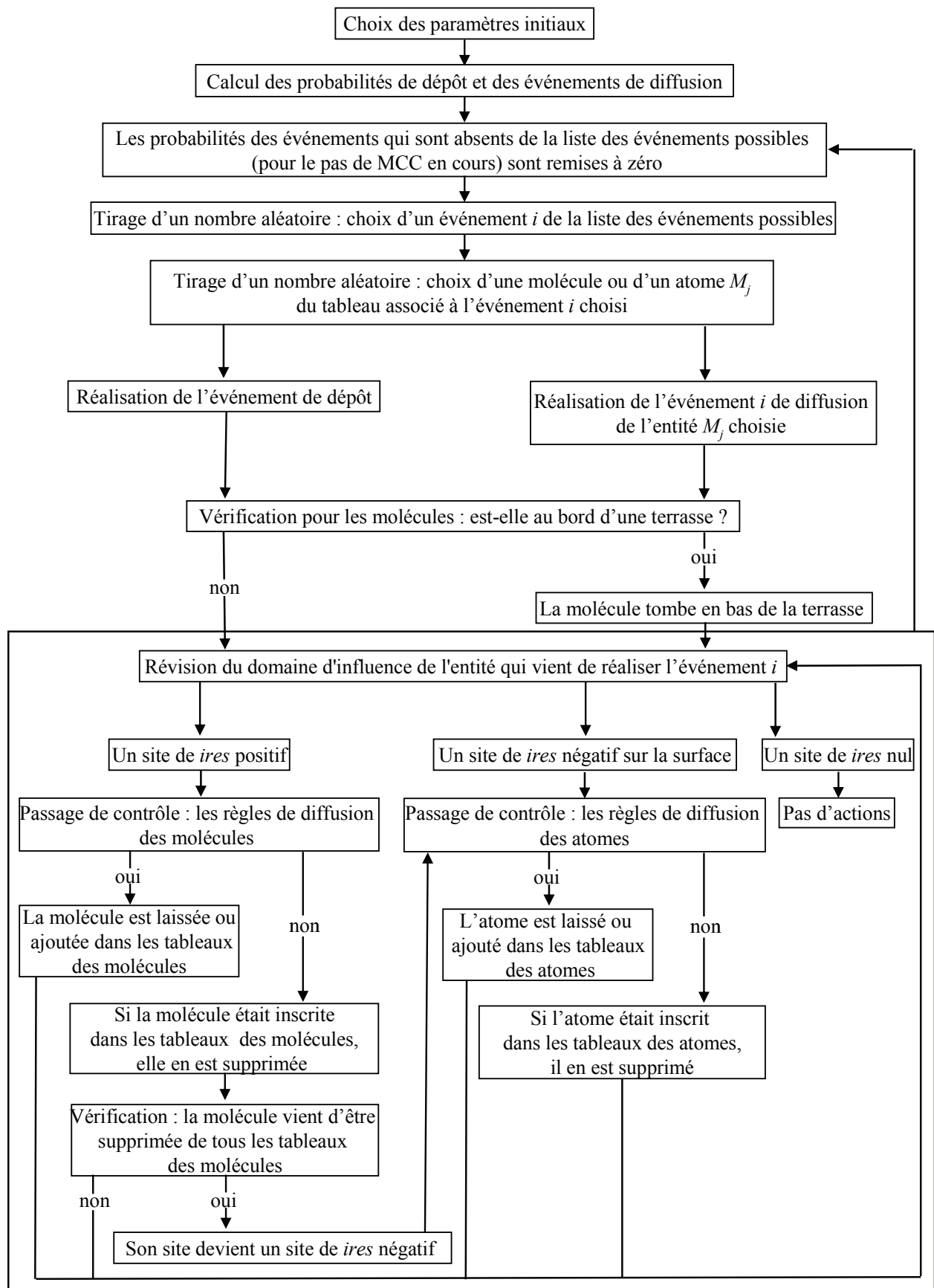


Figure 4.12 – L'algorithme de notre code de MCC.

4.14. Conclusion

Nous avons, dans ce chapitre, présenté le code de MCC écrit pour les besoins de l'étude de la croissance de MgO. Une originalité de cette modélisation réside dans la prise en compte de la migration des lacunes sur la surface pendant la croissance. Dans le code, nous avons inclus tous les processus qui se produisent pendant la croissance homoépitaxiale de MgO par dépôt moléculaire. Ce code est complexe, il contient un très grand nombre d'événements et prend en compte les principaux types d'environnements locaux. Notre simulation par MCC est donc un modèle "exact" (paragraphe 2.4.5) basé sur l'algorithme de BKL. Selon la façon dont les molécules se déposent, notre modèle correspond à la technique expérimentale de l'épitaxie par jet moléculaire (MBE).

Nous avons construit l'outil dont nous avons besoin pour l'étude de la croissance des couches minces d'oxydes. Nous consacrerons le chapitre suivant à la présentation des résultats obtenus à l'aide de ce code de MCC.

Chapitre 5

Simulation de la croissance homoépitaxiale de $\text{MgO}\{100\}$

5.1. Introduction

Nous présentons dans ce chapitre les résultats des simulations effectués avec le code de MCC que nous avons développé pour la croissance homoépitaxiale de $\text{MgO}\{100\}$. Nous étudierons la morphologie des surfaces obtenues avec différents modèles de la croissance et à des pressions et températures variées. Néanmoins, les surfaces ne sont pas notre seul point d'intérêt. Les couches de volumes seront également analysées.

5.2. Dépôt aléatoire

Nous avons commencé nos simulations de la croissance de $\text{MgO}\{100\}$ à l'aide du code de MCC par le cas le plus simple. Seul le dépôt des molécules de MgO a été considéré, aucun mécanisme de diffusion n'ayant été inclus. Les molécules sont déposées sur un substrat parfait d'une taille de 50×50 sites². Ce substrat est constitué d'une seule couche de MgO , car sans la prise en compte des interactions électrostatiques, cette couche parfaite représente à elle seule un substrat épais. Pendant chaque simulation, on dépose 30 000 molécules, représentant 24 monocouches complètes, en 30 000 pas MC. La température avait été fixée à 1000 K, la pression était égale à 10 Torr. De telles conditions donnent une vitesse de croissance de $16 \cdot 10^5$ monocouches par seconde (mc/s). L'une des surfaces obtenues est montrée sur la figure 5.1. Cette surface est très rugueuse, on n'y trouve ni terrasses, ni clusters, mais plusieurs centaines de molécules libres. Le nombre de molécules libres sur la surface donne une idée de la capacité de nucléation. La simulation a été répétée dix fois afin d'obtenir des moyennes fiables. Un nombre élevé de molécules libres (ici, 281 en moyenne) est la signature d'une faible capacité de nucléation. On observe aussi la présence de 22 lacunes isolées sur la surface.

Nous avons à présent besoin d'un paramètre permettant de caractériser la surface du cristal en cours de croissance, c'est la rugosité R_m . Sa définition est la suivante :

$$R_m = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n h'(x_i, y_i) \quad (5.1)$$

n – nombre de sites de la surface

$h'(x,y)$ – hauteur de la surface au point (x,y)

$$h'(x,y) = h(x,y) - h_{min} \quad (5.2)$$

$h(x,y)$ – épaisseur de la couche au point (x,y)

h_{min} – point le plus bas de la surface (épaisseur minimale de la couche)

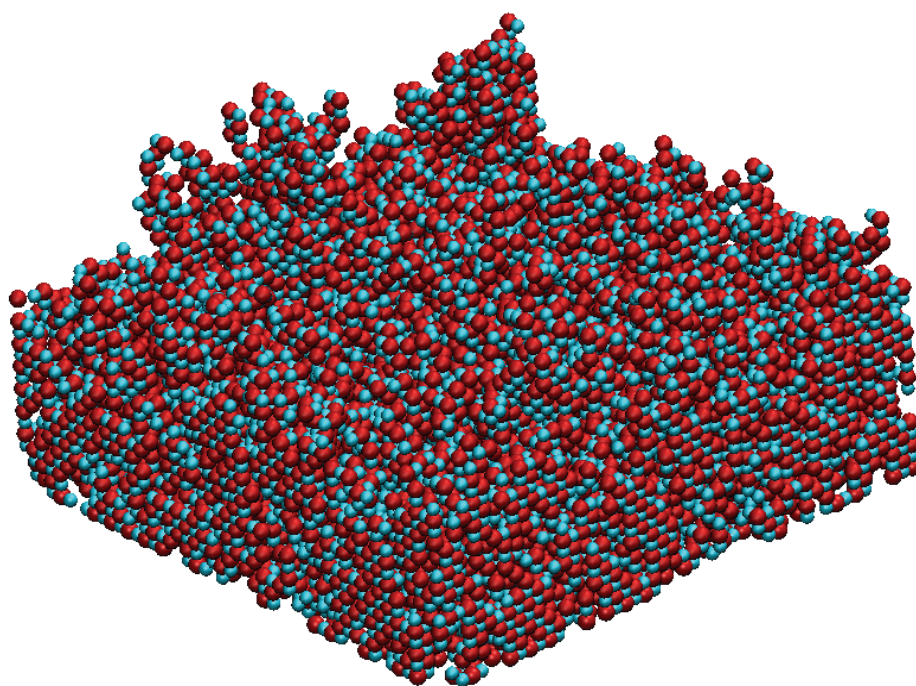
C'est un paramètre scalaire qui a la dimension d'une longueur. La rugosité expérimentale est habituellement mesurée en nanomètres alors que les valeurs calculées par simulation sont présentées en monocouches (mc). Dans notre cas, nous la donnerons aussi en monocouches. Pour l'obtenir en nanomètres, il suffira de la multiplier par la distance entre deux plans $\{100\}$ de MgO (0.21 nm).

La rugosité moyenne des couches obtenues au cours de la simulation, avec dépôt seul, est égale à 14.8 ± 1.5 mc, et l'épaisseur moyenne, E_m , vaut 37.2 ± 1.1 mc (avec prise en compte de la couche parfaite de substrat). L'intérêt de cette simulation est de donner une référence du dépôt aléatoire, c'est-à-dire, sans aucun mécanisme de nucléation.

5.3. Prise en compte de la "downward diffusion"

Pour continuer, nous avons ajouté au dépôt la "downward diffusion". Comme cela a été mentionné dans les paragraphes 4.6 et 4.7, dans le cas de MgO, la "downward diffusion" n'est pas un événement indépendant mais la suite du dépôt d'une molécule au bord d'un cluster. Nous considérons donc que cette diffusion fait partie intégrante du dépôt. Une molécule qui tombe au bord d'un cluster continue simplement de tomber, car la barrière de Schwoebel associée est négligeable. Les conditions de la croissance sont les mêmes que dans le cas du dépôt seul. Il est intéressant de mentionner que, pendant la simulation, environ un sixième des dépôts sont suivis d'une "downward diffusion". La figure 5.2 montre un exemple de surface simulée dans ces conditions. Comme on le voit, la simple prise en compte de cet événement améliore déjà beaucoup la qualité de la surface. La rugosité et l'épaisseur des couches ont clairement diminué et valent respectivement 9.8 ± 1.4 mc et 32.3 ± 0.2 mc. Le nombre de molécules libres en surface a diminué d'un facteur quatre et est égal en moyenne à 67 molécules. Par contre, la quantité de lacunes isolées en surface (46 ± 7) a augmenté d'un facteur deux.

a)



b)

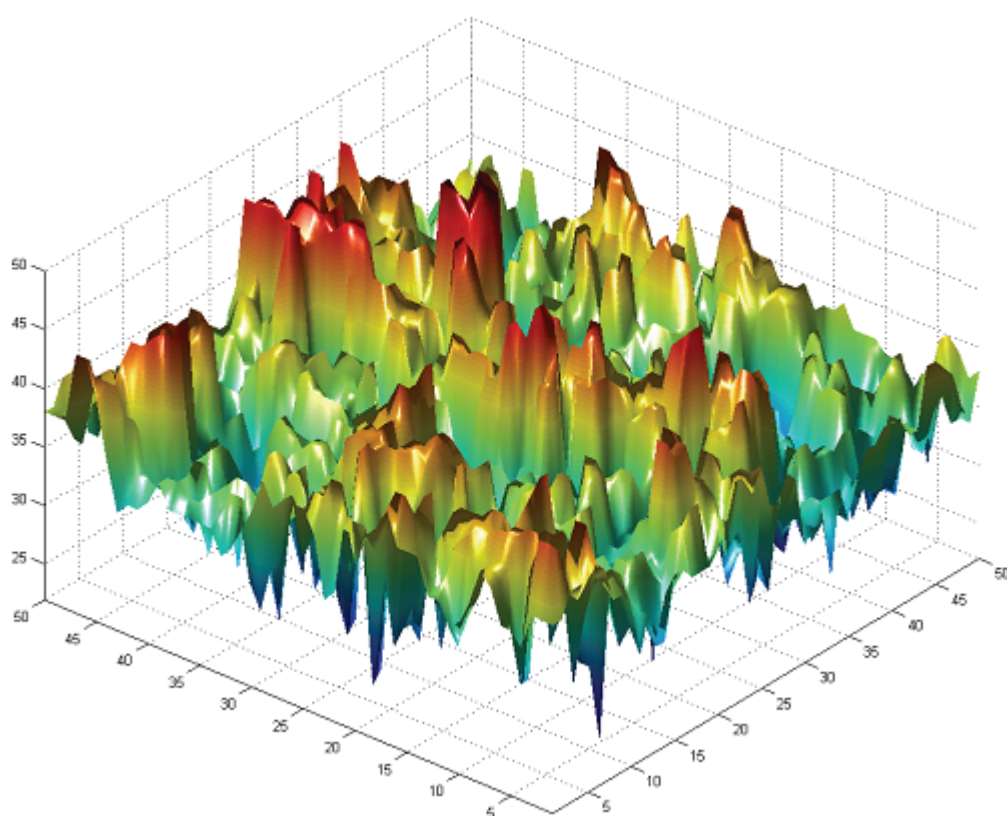
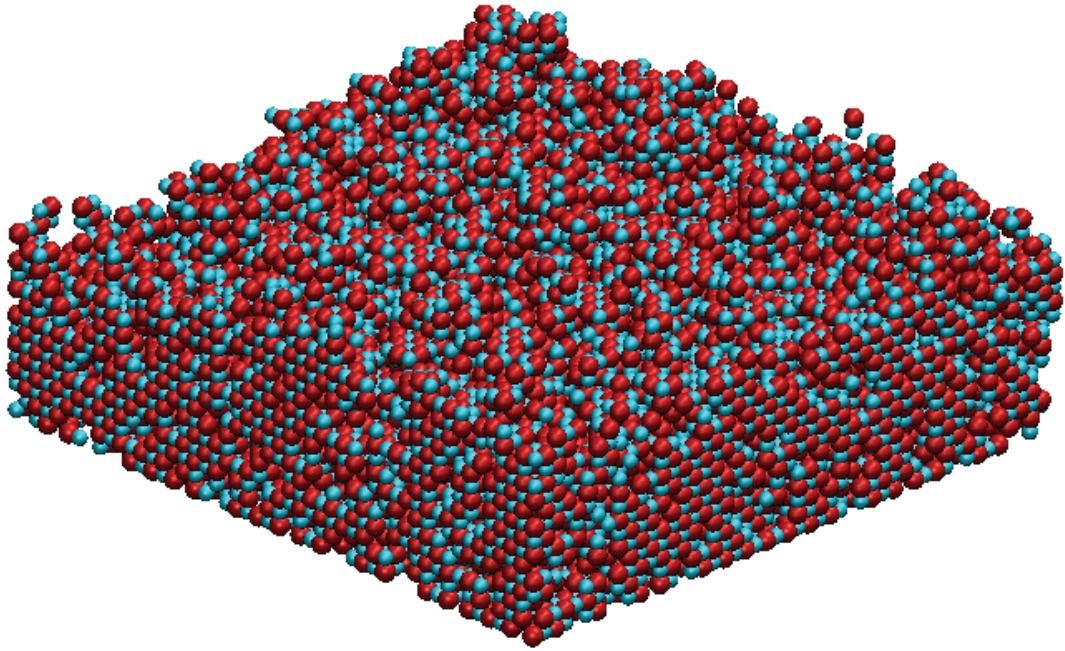


Figure 5.1 – Visualisation des couches minces de MgO obtenues avec seulement le dépôt. $T=1000\text{ K}$, $P=10\text{ Torr}$, vitesse de croissance de $16\ 10^5\text{ mc/s}$. 30000 molécules déposées sur un plan de $50\times 50\text{ sites}^2$. (a) représentation atomique des 28 dernières couches (le substrat n'est donc pas montré), (b) image 3D de la surface (épaisseur de la couche au point (x,y)).

a)



b)

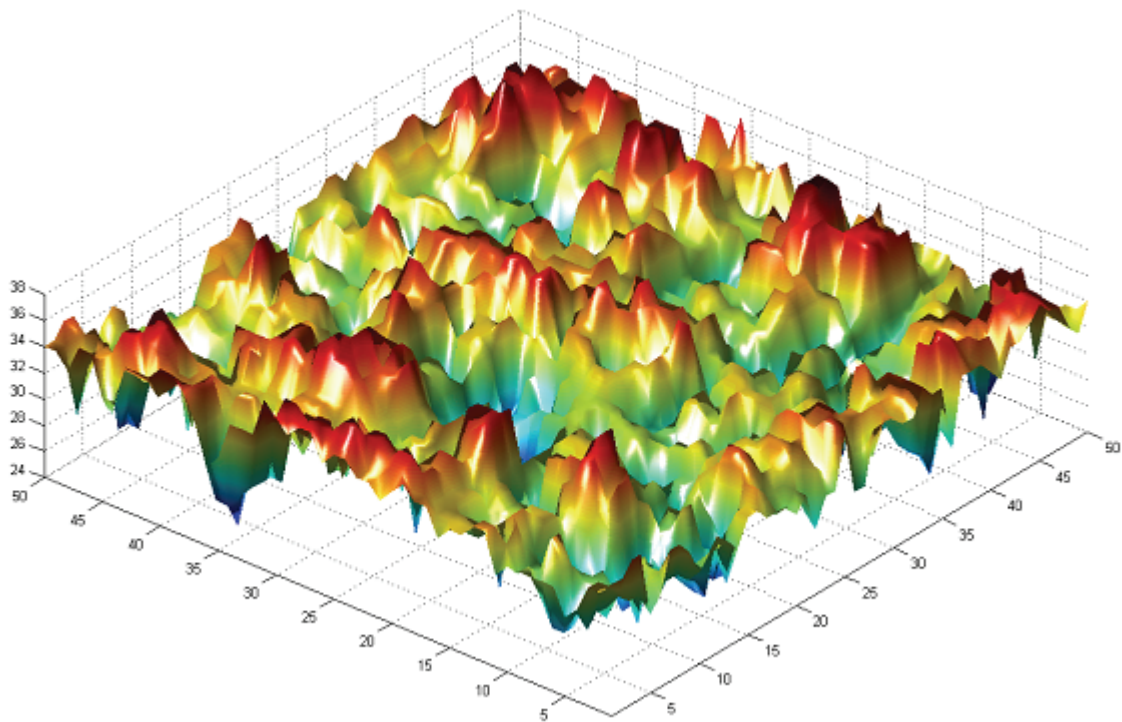


Figure 5.2 – Visualisation des couches minces de MgO obtenues avec la prise en compte de la "downward diffusion". $T=1000$ K, $P=10$ Torr, vitesse de croissance de $16 \cdot 10^5$ mc/s. 30000 molécules déposées sur un plan de 50×50 sites². (a) représentation atomique des 19 dernières couches (le substrat n'est donc pas montré), (b) image 3D de la surface ($h(x,y)$).

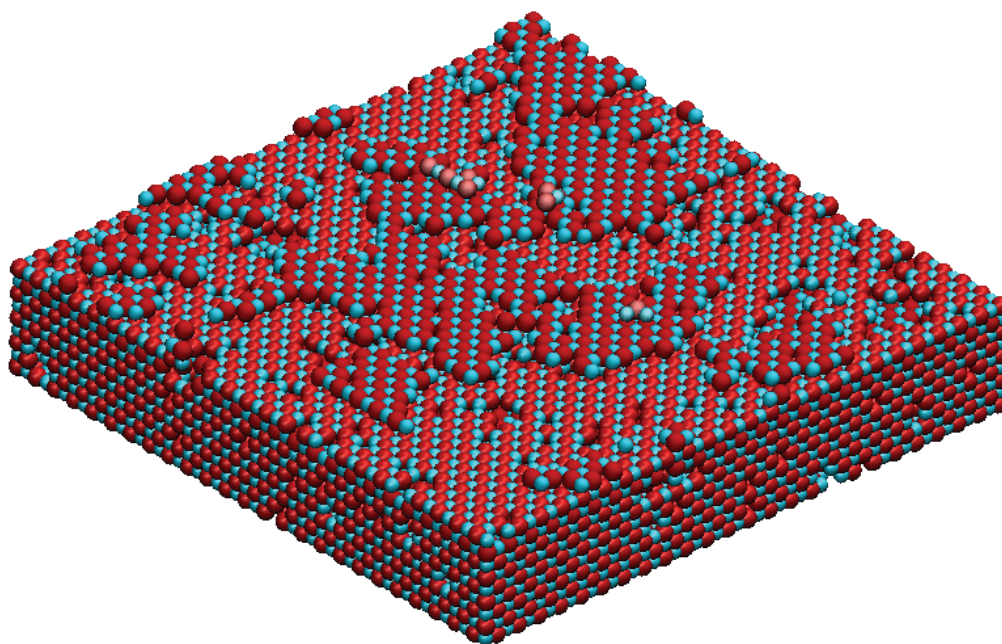
5.4. Dépôt avec diffusion des molécules

L'étape suivante est la simulation incorporant la diffusion de surface des molécules, mais sans prendre en compte l'influence de l'environnement local. Les événements suivants sont donc introduits dans les simulations : le dépôt, la "downward diffusion", la rotation de Mg autour de l'ion d'oxygène de la molécule adsorbée, la rotation de O autour de l'ion de magnésium, l'échange du Mg de la molécule avec l'ion Mg sur lequel est adsorbé l'ion oxygène et la diffusion moléculaire (déplacement simultané des deux ions). Un exemple de ces simulations est présenté sur la figure 5.3. Les conditions de la simulation sont toujours les mêmes. On peut déjà se rendre compte sans analyse chiffrée qu'une amélioration importante de la qualité de la surface a encore été obtenue. Les surfaces simulées sont relativement lisses et on voit clairement des clusters et même des lacunes. La croissance se fait couche par couche, comme nous nous y attendions, en accord avec les données expérimentales [Cha00, Put00, Fan01, Kla01, Wol01]. La rugosité moyenne (sur dix simulations) est égale à 3.1 ± 0.7 mc, elle a diminué d'un facteur 3 par rapport à celle de la simulation précédente. Les couches obtenues sont aussi plus minces avec une épaisseur moyenne de 26.4 ± 0.7 mc. Après leur dépôt, les molécules libres diffusent et se rassemblent en clusters. Le nombre de molécules qui restent libres sur la surface varie entre 0 et 4. L'apparition de larges terrasses sur la surface est accompagnée de l'augmentation du nombre de lacunes isolées (66 ± 5).

5.5. Prise en compte de l'environnement local

Une molécule qui diffuse est entourée par d'autres molécules qui constituent son environnement local. Nous avons donc ajouté, dans le modèle de la croissance, la prise en compte de cet environnement des molécules. Nous n'avons pas envisagé tous les environnements locaux possibles, car une molécule peut avoir quelques centaines d'environnements différents. Il n'est pas faisable de déterminer autant de barrières d'activation et, de plus, la plupart des différences entre les barrières sont si faibles qu'il est impossible de les calculer précisément. D'ailleurs, des différences aussi faibles ne joueraient aucun rôle sur la croissance. De plus, on n'a pas besoin d'inclure les barrières qui ont une hauteur très élevée, car de tels événements ont un temps d'attente très long et ne pourraient pas se produire pendant la simulation. Finalement, nous avons choisi plusieurs environnements qui sont courants pendant la croissance et ont des barrières d'énergie d'activation qui sont plus basses que celles de la diffusion d'une molécule libre sur une surface parfaite. Il s'agit de la diffusion de la molécule près du bord d'un cluster ou de la rotation de Mg pour former un cluster (voir

a)



b)

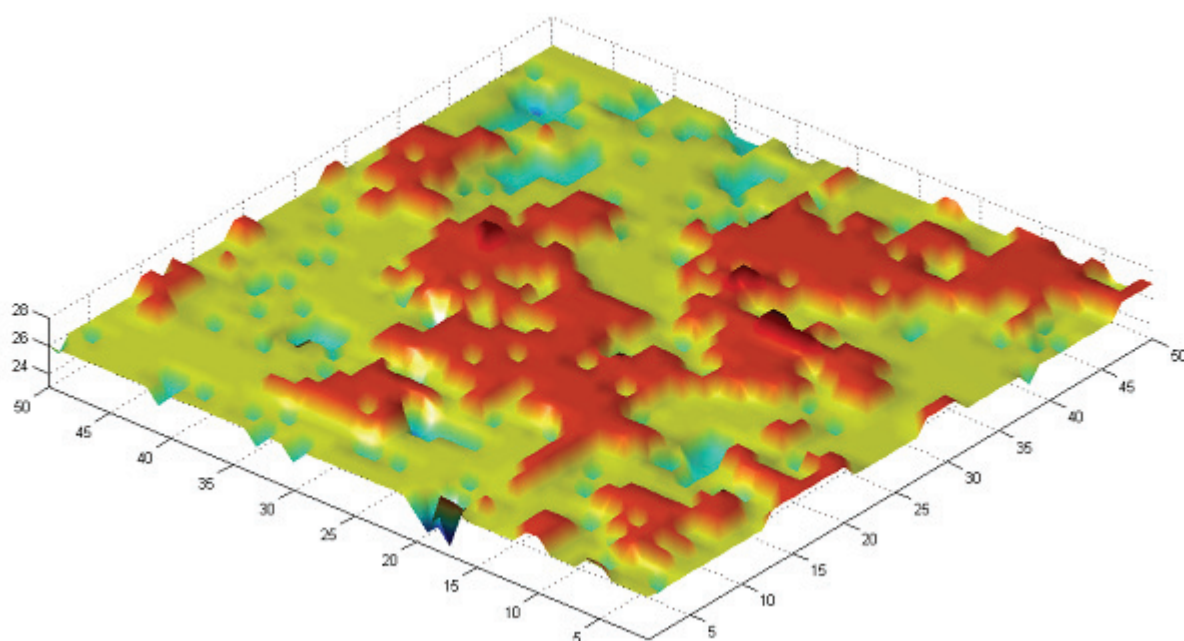
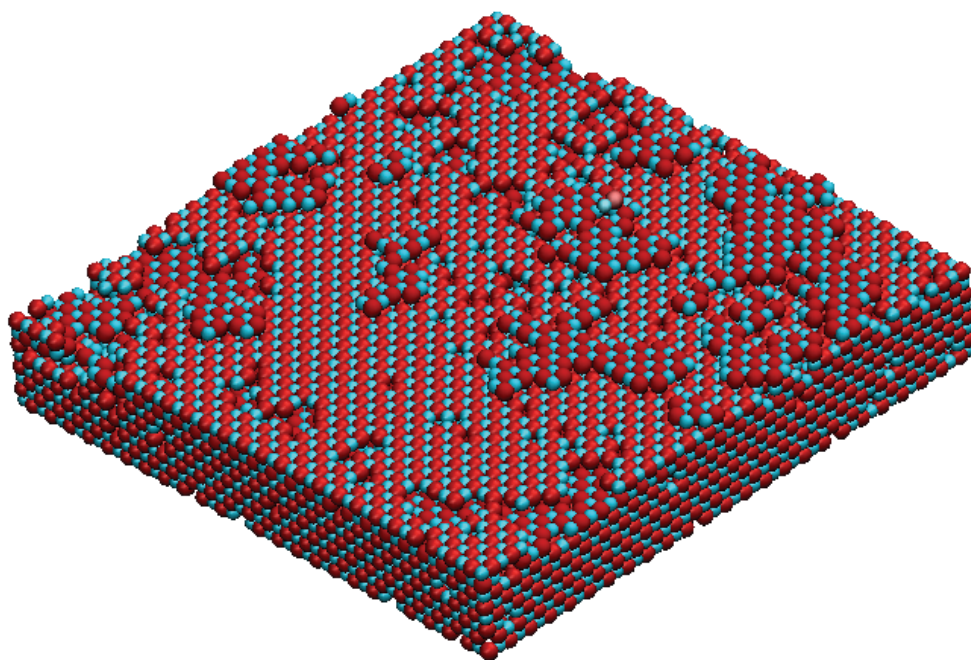


Figure 5.3 – Visualisation des couches minces de MgO obtenues avec la diffusion des molécules. $T=1000$ K, $P=10$ Torr, vitesse de croissance de $16 \cdot 10^5$ mc/s. 30000 molécules déposées sur un plan de 50×50 sites². (a) représentation atomique des 10 dernières couches, (b) image 3D de la surface ($h(x,y)$).

a)



b)

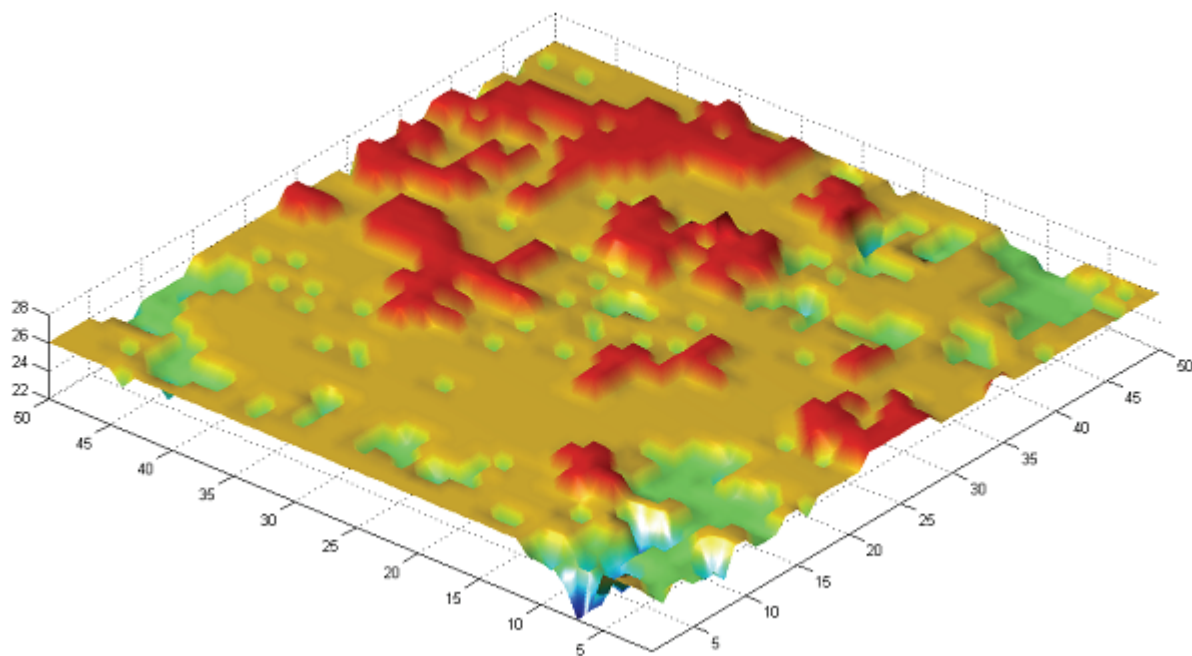


Figure 5.4 – Visualisation des couches minces de MgO obtenues avec la prise en compte de l'environnement local. $T=1000$ K, $P=10$ Torr, vitesse de croissance de $16 \cdot 10^5$ mc/s. 30000 molécules déposées sur un plan de 50×50 sites². (a) représentation atomique des 10 dernières couches, (b) image 3D de la surface ($h(x,y)$).

paragraphe 4.8). L'une des surfaces obtenues par la simulation qui inclut le dépôt, la diffusion des molécules et l'influence de l'environnement est présentée sur la figure 5.4. La surface est lisse, la plupart des arêtes des clusters sont de type $\langle 100 \rangle$. La rugosité et l'épaisseur moyennes (3.1 ± 0.8 mc et 26.2 ± 0.7 mc) sont pareilles à celles des simulations réalisées sans prendre en compte l'environnement local. Cependant, la capacité de nucléation a un peu augmenté, on ne trouve pas plus de deux molécules libres sur la surface. Le nombre moyen de lacunes isolées de surface a aussi légèrement diminué (58 ± 6). La prise en compte de l'environnement local dans le modèle procure également un avantage technique : une simulation d'un même nombre d'atomes déposés, dans les mêmes conditions, mais avec prise en compte de l'environnement local diminue le nombre d'itérations MC de plus d'un facteur quatre (dans le cas qui vient d'être considéré, le nombre moyen d'itérations MC passe de 180 à 41 millions).

5.6. Taux de remplissage

Commençons par donner la définition du taux de remplissage, ρ_l (%), qui représente la densité atomique dans les couches de la surface ainsi que dans le volume :

$$\rho_l = \frac{N_{oc}^l}{N_{tot}^l} * 100 \quad (5.3)$$

où N_{oc}^l est le nombre de sites occupés dans la couche l et N_{tot}^l est le nombre total de sites dans cette couche.

La figure 5.5 permet de comparer les quatre modèles considérés conduisant à l'obtention de quatre types de couches différentes. Le taux de remplissage a été calculé dans chaque couche déposée. La couche du substrat est prise comme plan numéro 0. Les courbes de taux de remplissage peuvent être divisées en trois zones. La zone 1 : le taux de remplissage diminue sur quelques premières couches, c'est la transition entre la croissance sur un substrat parfait et la croissance sur une surface plus ou moins rugueuse. La zone 2 : le taux de remplissage reste constant (ou presque constant) et forme un plateau. Cela correspond aux couches déjà construites. La zone 3 : après le plateau, la courbe du taux de remplissage évolue vers un taux nul, c'est la surface où les couches sont en cours de construction. Dans le cas du dépôt seul, le plateau n'est pas constant. Environ 60% des sites sont occupés par les molécules déposées et plus de 20 couches sont simultanément en construction. L'ajout de la "downward diffusion" augmente le taux de remplissage jusqu'à près de 75%. Le plateau (zone 2) présente encore une légère pente, le nombre de couches en cours de construction a diminué d'un facteur deux. La diffusion des molécules conduit à un taux de remplissage constant pour les

couches de volume de plus de 94%. L'influence de l'environnement local permet de gagner encore quelque pourcents, le taux atteint alors près de 96%. Pour ces deux derniers modèles, le plateau commence à la première couche déposée et s'étend jusqu'aux dernières couches.

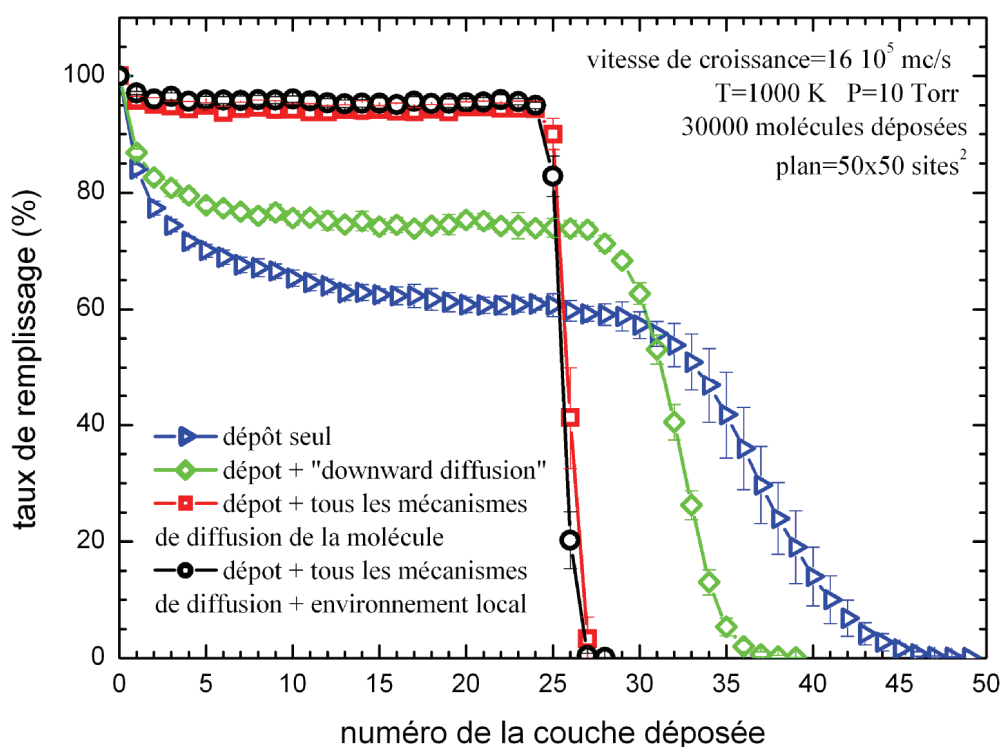


Figure 5.5 – Rôle de la diffusion des molécules : taux de remplissage en fonction du numéro de la couche déposée. La couche numéro 0 correspond au substrat parfait.

Ainsi, le modèle qui inclut le dépôt, la diffusion de la molécule et prend en compte l'environnement local donne donc les couches les plus lisses et avec moins de lacunes en volume comme en surface. Tous ces événements seront présents dans les calculs suivants.

5.7. Influence des mécanismes de diffusion de la molécule

Pendant la croissance, la molécule de MgO réalise quatre mécanismes différents de diffusion. Pour estimer la contribution de chacun d'eux à la croissance, nous avons réalisé quatre séries de dix simulations. Dans chacune d'elles l'un des mécanismes est éliminé afin d'évaluer son influence. La figure 5.6 montre le taux de remplissage moyen pour chacune de ces séries. L'absence de la diffusion moléculaire ne change presque pas la position de la courbe. L'écart entre le plateau du modèle complet et celui du modèle sans diffusion moléculaire vaut environ 0.2 %. La diffusion moléculaire est le seul mécanisme qui déplace les molécules de MgO sans l'aide des trois autres. Sa contribution plus faible à la qualité des couches, par rapport à celles des autres mécanismes, peut s'expliquer par la relative rareté de ce mécanisme (sa barrière d'énergie d'activation est élevée). Par contre, la rotation de Mg est,

parmi les quatre mécanismes, celui qui donne la contribution la plus forte au taux de remplissage. Les autres paramètres d'analyse de la croissance sont rassemblés dans le tableau

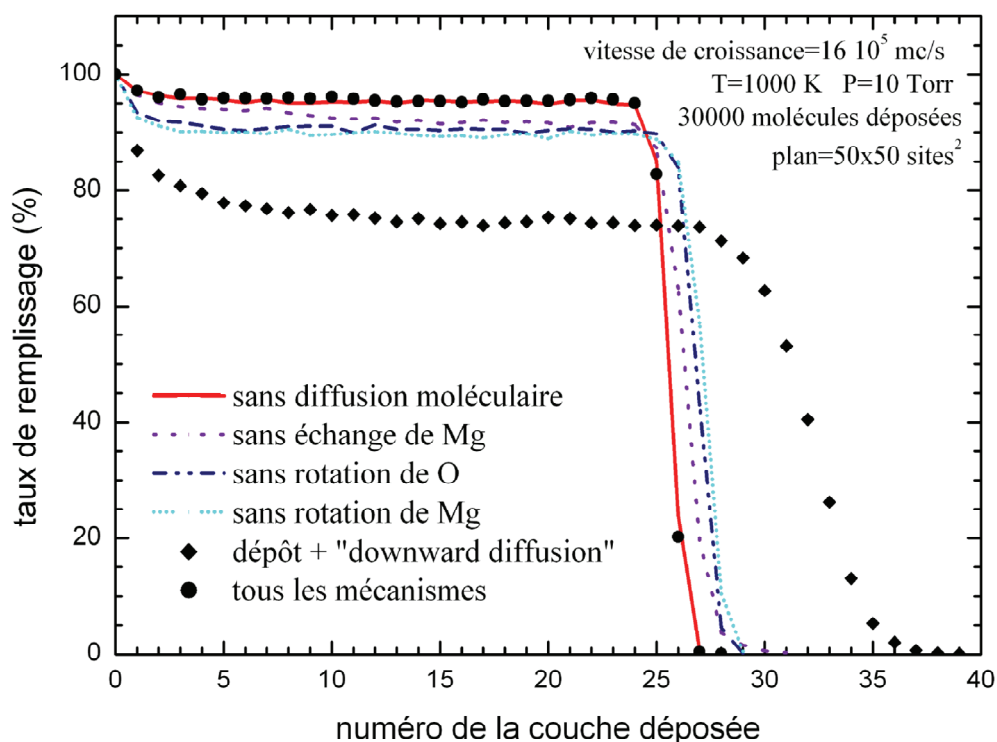


Figure 5.6 – Contribution des mécanismes de diffusion : taux de remplissage en fonction du numéro de la couche déposée.

5.1. A partir de ces résultats, on peut conclure que le mécanisme d'échange de Mg contribue beaucoup à la rugosité, tandis que le mécanisme de rotation de Mg favorise la capacité de nucléation.

5.8. Prise en compte de la diffusion des lacunes

Lors de la croissance des couches minces que nous avons obtenues à l'aide du modèle complet pour la diffusion des molécules, on trouve environ 60 lacunes isolées sur la surface et 4.4 ± 0.4 % des sites en volume sont également vides. Nous avons donc décidé d'introduire la diffusion des lacunes en surface dans notre modèle. Comme nous l'avons montré dans le chapitre 3, le mécanisme de migration des lacunes de Mg et des lacunes de O est le même. Une lacune d'un type tend à se rapprocher d'une lacune de l'autre type (ou quitter un cluster en atteignant un bord de marche) à partir d'une distance à laquelle elle commence à "sentir" la deuxième lacune (ou un bord du cluster). Nous avons évalué cette distance à 10.5 \AA . Cela correspond à la transition de Schottky $10\text{NN} \rightarrow 6\text{NN}$ (§ 3.6). Cette transition se passe à la distance entre lacunes la plus grande que nous avons considéré. La figure 5.7 montre l'une des dix surfaces obtenues par simulation MCC après l'ajout de la migration des lacunes à notre modèle. La surface est lisse, les clusters ont des arêtes du type $\langle 100 \rangle$ et même visuellement il

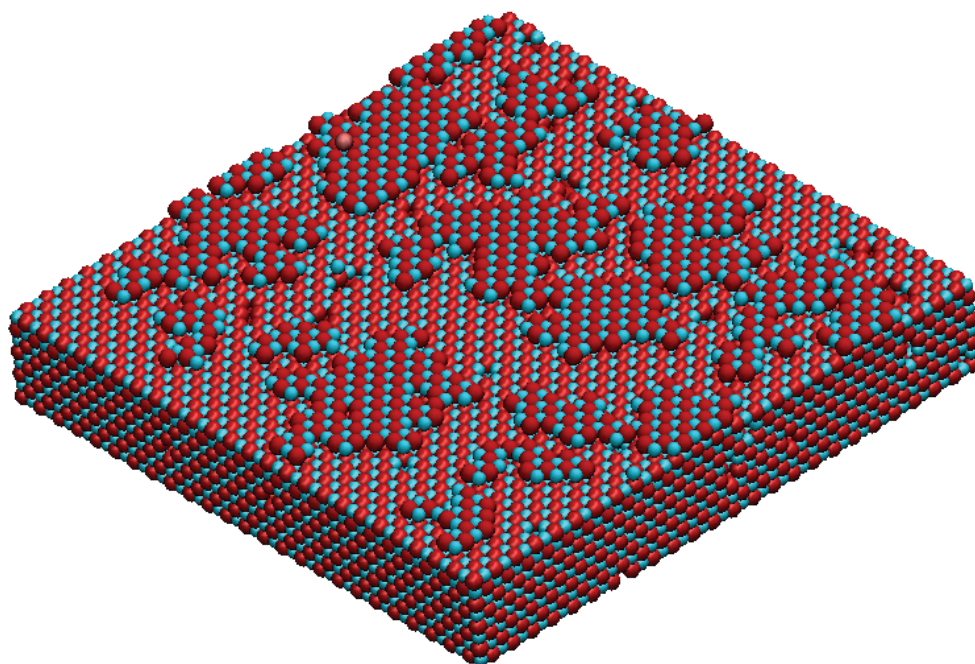
Tableau 5.1. – Contribution des mécanismes de diffusion à la qualité des couches déposées. La rugosité, l'épaisseur moyenne, le nombre de lacunes isolées et de molécules libres en surface ainsi que le taux de remplissage sont les paramètres d'analyse. Les valeurs de ces paramètres pour les différents modèles décrits sont également donnés.

	R_m (mc)	E_m (mc)	lacunes isolées	molécules libres	taux (%) de remplissage
Mécanisme absent					
diffusion moléculaire	2.9 ± 0.4	26.1 ± 0.1	58 ± 5	0–2	96
échange de Mg	4.5 ± 0.6	26.8 ± 0.2	52 ± 7	2–6	93
rotation de O	4.1 ± 0.8	27.3 ± 0.1	63 ± 7	1–9	91
rotation de Mg	2.9 ± 0.4	27.6 ± 0.1	47 ± 9	3–13	90
Modèles de MCC					
dépôt aléatoire	14.8 ± 1.5	37.2 ± 1.1	22	281	60
+ "downward diffusion"	9.8 ± 1.4	32.3 ± 0.2	46 ± 7	67	75
+ diffusion des molécules	3.1 ± 0.7	26.4 ± 0.7	66 ± 5	0–4	94
+ environnements locaux	3.1 ± 0.8	26.2 ± 0.7	58 ± 6	2	96
+ diffusion des lacunes	2.5 ± 0.6	25.4 ± 0.1	23	1–2	98
croissance parfaite	0	25	0	0	100

Il y a peu de lacunes en surface. Nous avons un bon exemple de la croissance couche par couche avec deux dernières couches en cours de construction. L'épaisseur des couches parfaites avec 24 monocouches déposées plus une couche de substrat est égale à 25 mc. Nous avons obtenu une valeur de 25.4 ± 0.1 mc qui est très proche de la valeur correspondant à une croissance sans aucun défaut. La rugosité moyenne vaut 2.5 ± 0.6 mc. Ces deux valeurs sont encore plus basses que celles du modèle sans diffusion des lacunes. Le nombre de lacunes isolées a diminué d'un facteur trois et vaut environ 23. La capacité de nucléation est la même avec et sans la diffusion des lacunes.

La figure 5.8 montre l'effet sur le taux de remplissage de l'introduction dans le modèle de la diffusion des lacunes en surface. Le plateau de la courbe a une valeur moyenne de ≈ 98 %, ainsi nous avons gagné ≈ 2.5 % par rapport au modèle sans la diffusion des lacunes. Néanmoins, le taux de remplissage obtenu par simulation du modèle avec la diffusion des lacunes, mais sans la diffusion des molécules est équivalent à celui de simulations sans ces deux types de diffusions. Dans ces deux cas, toutes les observables sont les mêmes excepté le nombre des lacunes isolées en surface. Ce nombre est plus bas (30 ± 6) pour le modèle avec la diffusion des lacunes que pour le modèle sans aucun des deux types de diffusion (46 ± 7). La diffusion des lacunes change donc notablement la qualité des couches minces de MgO seulement dans le cas où elle complète la diffusion des molécules. Par conséquent, le modèle

a)



b)

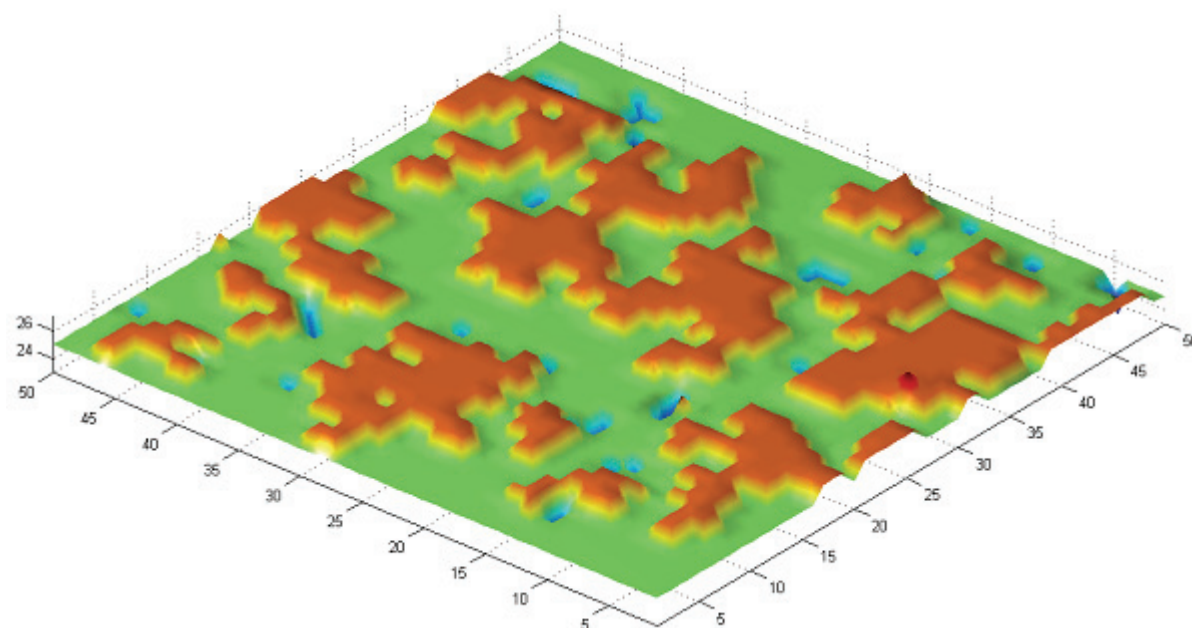


Figure 5.7 – Visualisation des couches minces de MgO obtenues avec la diffusion des molécules et des lacunes. $T=1000$ K, $P=10$ Torr, vitesse de croissance de $16 \cdot 10^5$ mc/s. 30000 molécules déposées sur un plan de 50×50 sites². (a) représentation atomique des 10 dernières couches, (b) image 3D de la surface ($h(x,y)$).

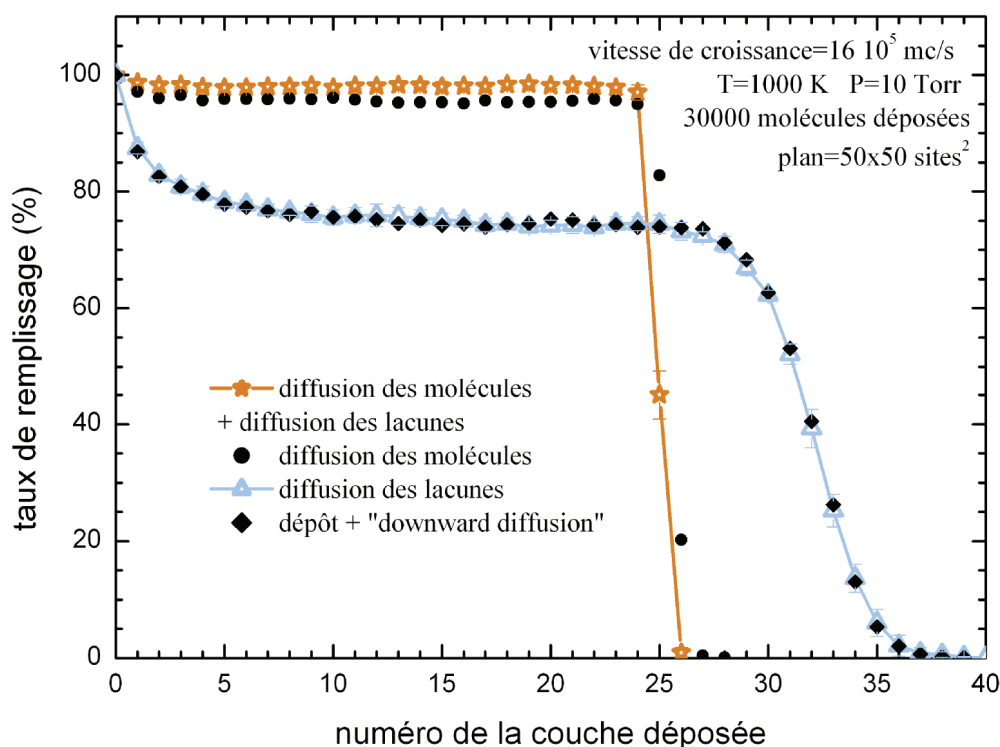


Figure 5.8 – Rôle de la diffusion des lacunes : taux de remplissage en fonction du numéro de la couche déposée.

qui allie la diffusion des lacunes et des molécules, et qui est le plus complet, se révèle être le seul qui puisse d'écrire correctement la croissance de MgO. De plus, la prise en compte de la diffusion des lacunes raccourcit la simulation de 41 à 15 millions de pas MC.

5.9. Influence de la pression

Nous avons réalisé une série de simulations avec le modèle complet à une température égale à 300 K, dans l'intervalle de pressions de 10^{-3} Torr à 10 Torr. Pour toutes ces simulations, le taille du substrat et le nombre de molécules déposées sont les mêmes que précédemment. Les résultats sont présentés sur la figure 5.9. Le taux de remplissage augmente avec la diminution de la pression. De 10^{-3} Torr à 10 Torr la baisse du taux de remplissage est d'environ 8 %. Néanmoins, les couches minces obtenues avec des pressions comprises entre 10^{-2} Torr et 1 Torr ont des taux de remplissage assez proches (moins d'un pourcent). La différence est plus importante quand on passe aux pressions les plus basses (différence de $\approx 5\%$) et les plus hautes (différence $\approx 3\%$).

La figure 5.10 montre que la rugosité moyenne a une dépendance linéaire en fonction du logarithme de la pression. Les couches simulées sous la pression la plus haute de 10 Torr ont une rugosité de 70 % plus élevée que celle obtenue à la pression la plus basse de 10^{-3} Torr. Les autres observables sont rassemblées dans le tableau 5.3. Comme on le voit, la capacité de

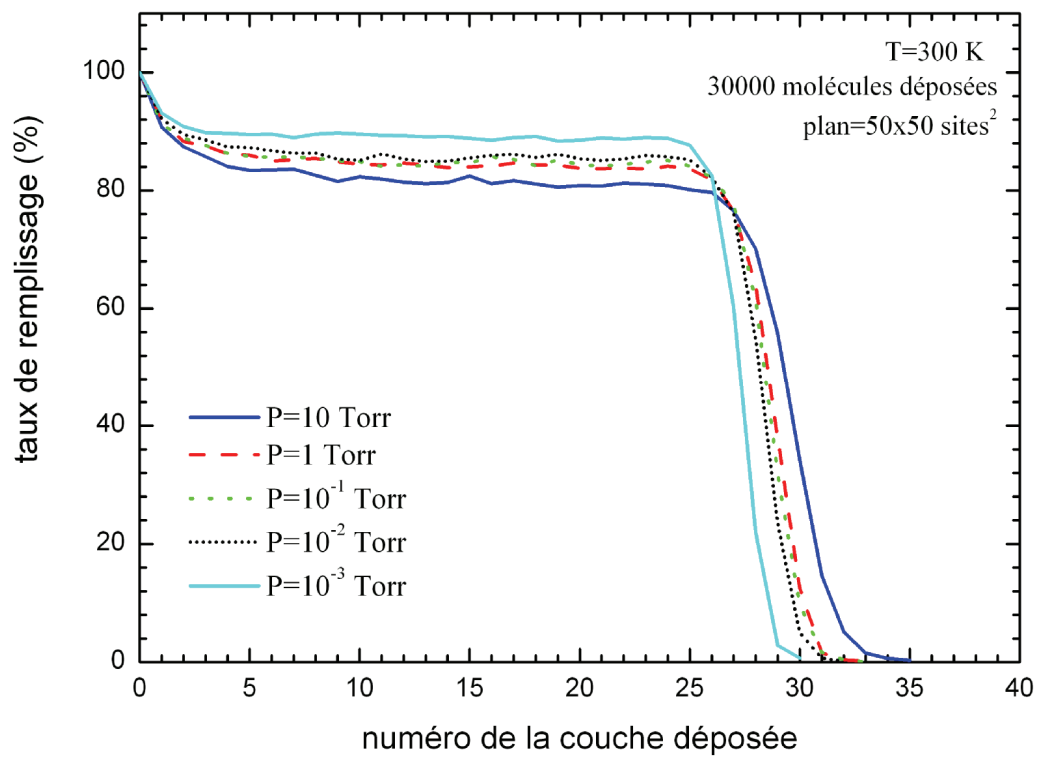


Figure 5.9 – Influence de la pression sur le taux de remplissage.

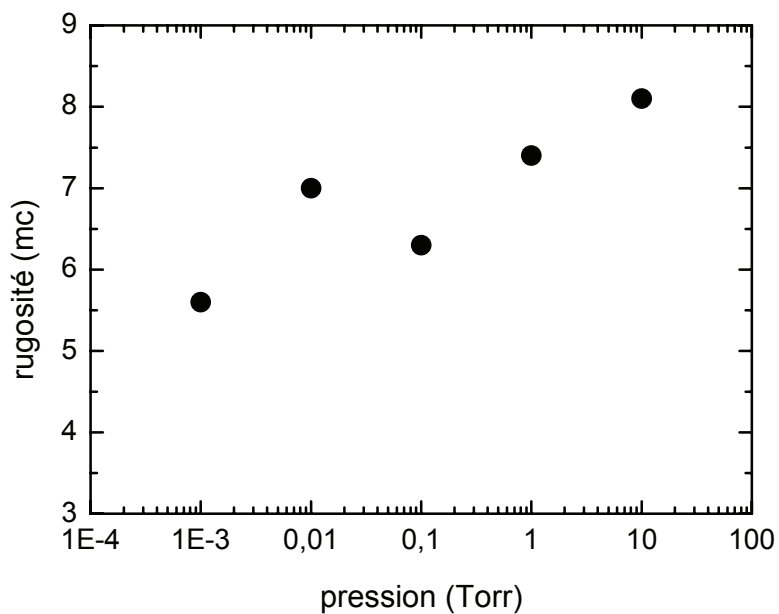


Figure 5.10 – Rugosité moyenne de la surface en fonction du logarithme de la pression.

nucléation augmente et l'épaisseur diminue quand on baisse la pression, c'est-à-dire que la qualité des couches est meilleure. Ces deux paramètres donnent la tendance du taux de remplissage : les couches obtenues dans l'intervalle de pression 10^{-2} –1 Torr forment un groupe de valeurs proches. Il est intéressant de mentionner que le nombre de lacunes isolées en surface ne dépend pas de la pression.

Tableau 5.3 –Épaisseur moyenne, nombre de lacunes isolées et de molécules libres en surface en fonction de la pression.

Pression (Torr)	E_m (mc)	molécules libres	lacunes isolées
10	29.9	24	28
1	29	15	30
10^{-1}	28.9	16	27
10^{-2}	28.7	14	31
10^{-3}	27.7	8	31

5.10. Influence de la température

Nous avons effectué des simulations dans l'intervalle de températures de 300 K à 1100 K avec une pression fixe de 10^{-1} Torr. Les taux de remplissage obtenus sont présentés sur la figure 5.11. La différence entre les taux de remplissage à 300 K et à 1100 K est égale à près de 14 %. A partir de 700 K la valeur de plateau atteint presque 99 % et reste constante

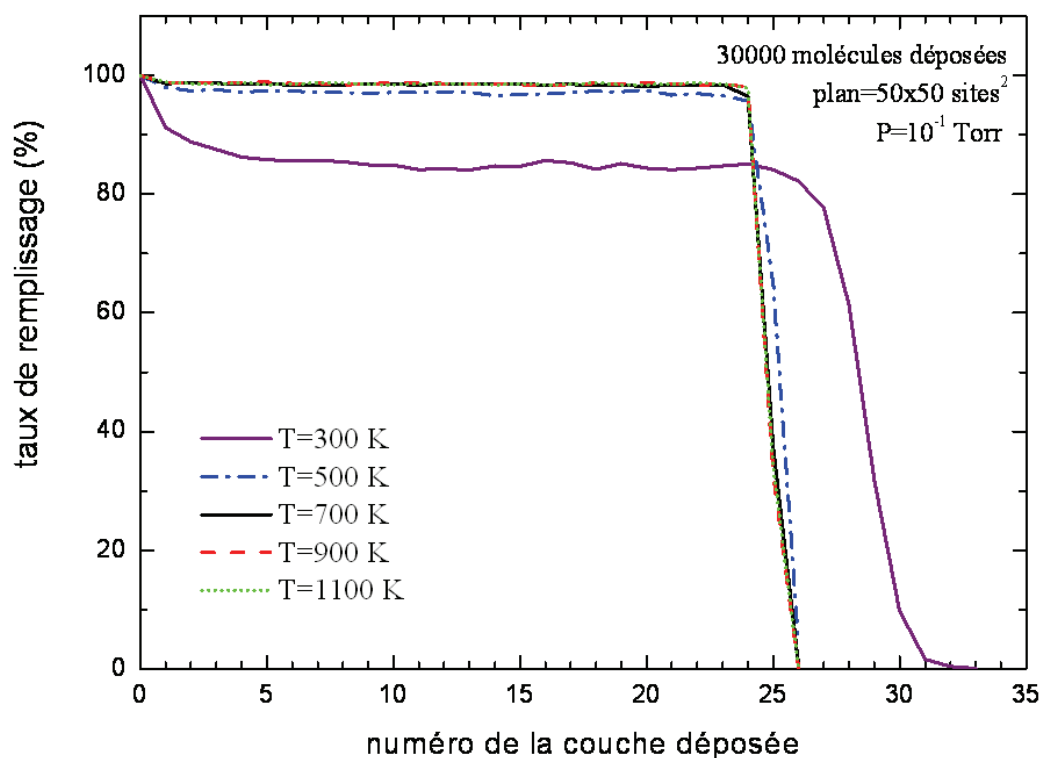


Figure 5.11 – Influence de la température sur le taux de remplissage.

pour les températures supérieures. Apparemment, c'est une valeur de remplissage maximale pour la pression de 10^{-1} Torr, et même probablement pour des pressions plus élevées. La rugosité (figure 5.12), l'épaisseur moyenne et le nombre de molécules libres (le tableau 5.4) se

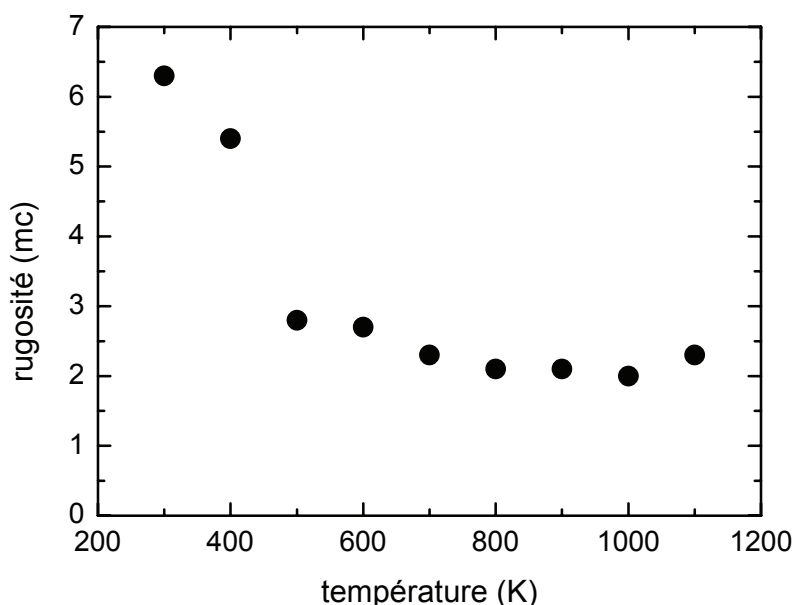


Figure 5.12 – Rugosité moyenne de la surface en fonction de la température.

comportent de la même façon. Leurs valeurs diminuent jusqu'à 700 K, puis demeurent constantes, tandis que le nombre de lacunes isolées diminue dans tout l'intervalle de températures (figure 5.13). Il est important de préciser qu'à la fin de la simulation, la dernière molécule déposée sur la surface n'a pas le temps de diffuser. Par conséquent, un nombre de molécules libres égal à 1 signifie que toutes les autres molécules ont participé à la nucléation.

Tableau 5.4 –Épaisseur moyenne et nombre de molécules libres en surface en fonction de la pression.

température (K)	E_m (mc)	molécules libres
300	28.9	16
400	27.5	8
500	25.7	2
600	25.4	1
700	25.3	1
800	25.3	1
900	25.3	1
1000	25.3	1
1100	25.3	1

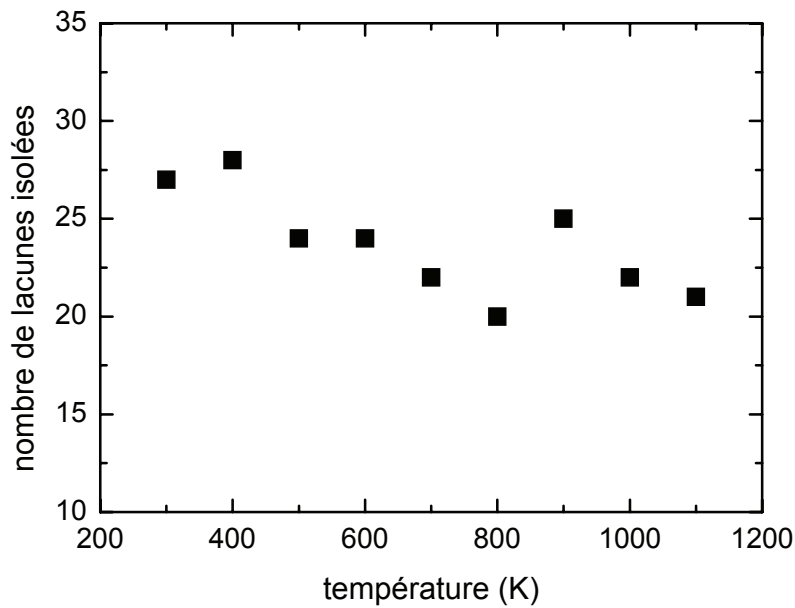


Figure 5.13 – Nombre de lacunes isolées en surface en fonction de la température.

Chambers et *al.* [Cha00] donnent les valeurs de la rugosité moyenne des couches homoépitaxiales de MgO dans l'intervalle de températures de 750 K à 1050 K. Elle varie de 0.2 nm à 0.7 nm. Ils observent aussi que leurs couches deviennent plus lisses avec une augmentation de la température. La rugosité des couches simulées dans cet intervalle de températures vaut 0.4 ± 0.1 nm. Ainsi, nos résultats sont bien compatibles avec ceux des expérimentateurs.

5.11. Probabilités des événements de diffusion

Les paramètres P et T déterminent les probabilités initiales des événements. Après le dépôt de la première molécule la somme des probabilités des événements de la diffusion est égale à 1. A cet instant, les probabilités des événements de diffusion des lacunes sont nulles. L'échange de Mg et la rotation de Mg ont les probabilités les plus grandes, leur somme est déjà proche de 1. Au cours de la simulation de la croissance, les probabilités des différents événements changent. La figure 5.14 montre l'évolution des probabilités de l'échange et de la rotation de Mg pour en fonction du nombre de monocouches déposées à trois pressions (10^{-1} Torr, 10 Torr, 10^2 Torr) à la température de 1000 K. Pour une pression de 10^2 Torr on observe seulement de petites fluctuations de ces probabilités : autour de 0.70 pour l'échange et autour de 0.28 pour la rotation. On baisse la pression jusqu'à 10 Torr, la probabilité de l'échange baisse pendant la croissance de la première moitié de chaque monocouche et augmente au

cours du dépôt de la deuxième moitié,. tandis que la probabilité de la rotation fait l'inverse. Si on continue à baisser la pression jusqu'à 10^{-1} Torr, après le dépôt de 0.5 mc, la rotation de Mg a toujours la probabilité la plus haute, et l'échange prend la deuxième place. La figure 5.15 présente des images instantanées faites pendant la croissance de la première monocouche de MgO. On voit que la diminution de la pression augmente la taille des clusters.

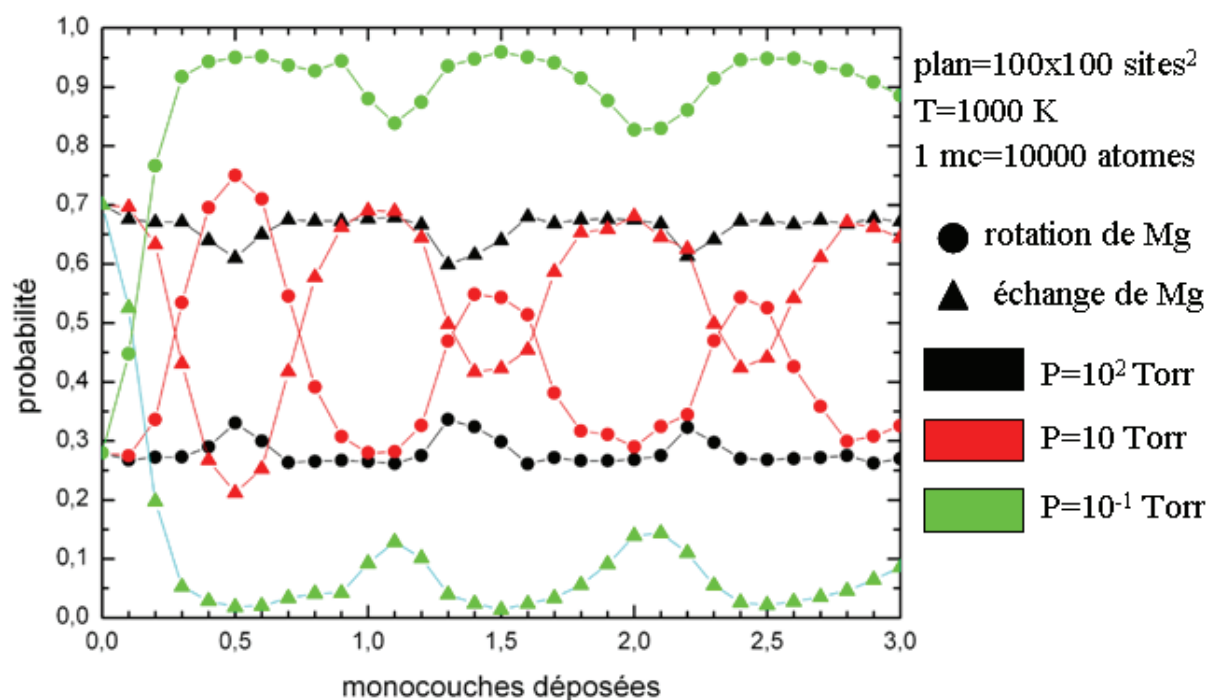


Figure 5.14 – Probabilités de l'échange de Mg et de la rotation de Mg en fonction du nombre de monocouches déposées

5.12. Conclusion

Nous avons réalisé de nombreuses simulations pour estimer la contribution des événements élémentaires de la croissance sur la qualité des couches obtenues. Comme nous l'avons montré, la simple prise en compte de la "diffusion downward" améliore déjà beaucoup la qualité de la surface. Mais des surfaces lisses ne peuvent être obtenues qu'avec la prise en compte de l'ensemble des mécanismes de diffusion des molécules. Nous avons aussi montré qu'il faut tenir compte de l'environnement local des molécules. Les couches de volume ont notamment moins de lacunes et la capacité de nucléation augmente.

Nous avons également analysé la contribution de chaque mécanisme de diffusion des molécules. La rotation de Mg est, parmi les quatre mécanismes de diffusion des molécules, celui qui donne la contribution la plus forte au taux de remplissage. Le mécanisme de diffusion moléculaire contribue faiblement à la qualité des couches, par rapport aux autres

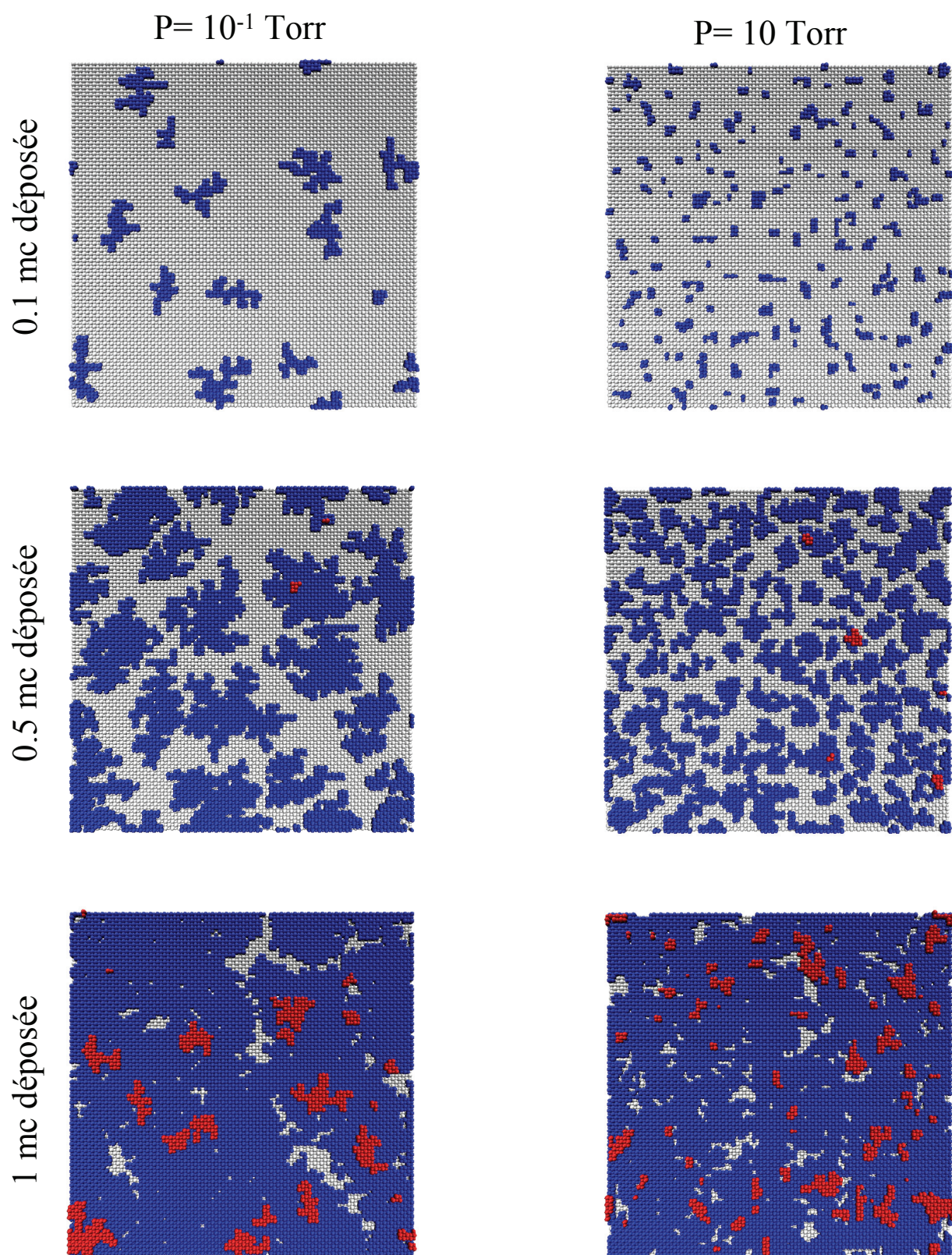


Figure 5.15 – Images instantanées faites pendant la croissance de la première monocouche de MgO. $T=1000$ K, plan = 100×100 sites².

mécanismes. On conclut finalement que le mécanisme d'échange de Mg contribue beaucoup à la rugosité, tandis que le mécanisme de rotation de Mg favorise la capacité de nucléation.

Nous avons prouvé que la diffusion des lacunes joue un rôle important dans la croissance des couches de MgO. Le taux de remplissage peut atteindre dans ce cas près de 99 %. Le nombre de lacunes isolées en surface diminue d'un facteur trois par rapport aux surfaces simulée sans cette diffusion des lacunes. La présence simultanée de la diffusion des molécules et de la diffusion des lacunes donne des couches minces— de meilleure qualité. Les surfaces simulées sont lisses et la plupart des arêtes des clusters sont de type $\langle 100 \rangle$. Néanmoins, la diffusion des lacunes, sans la diffusion des molécules, ne change pas la rugosité de surface.

La croissance se fait couche par couche, comme nous nous y attendions, en accord avec les données expérimentales [Put99, Cha00, Fan01, Wol01, Kla01].

La valeur de la rugosité de 0.4 ± 0.1 nm dans l'intervalle de températures de 700 K à 1100 K est compatible avec les valeurs expérimentales de Chambers et *al.* [Cha00]. En effet, la rugosité des couches homoépitaxiales de MgO obtenues par les expérimentateurs varie de 0.2 nm à 0.7 nm.

L'étude de l'influence de la température et de la pression a montré que la diminution de la pression, améliore la qualité des couches. La température donne l'effet inverse. Les couches minces obtenues à des températures élevées (700 K–1100 K) sont plus parfaites qu'à basse température. Le nombre de lacunes isolées en surface ne dépend pas de la pression, mais baisse quand on augmente la température.

Nous avons aussi constaté que les probabilités des événements de diffusion peuvent évaluer au cours de la croissance. L'amplitude de ces variations change avec la pression.

Conclusion et perspectives

Notre travail a porté sur l'étude par simulation numérique de la croissance homoépitaxiale de couches de MgO. Dans le cadre de cette étude, nous avons construit un modèle de la croissance complet et réaliste avec la prise en compte de nombreux phénomènes élémentaires. Nous avons également étudié l'influence de ces phénomènes sur la morphologie et l'épaisseur des couches obtenues. La diffusion de surface a fait l'objet d'une attention particulière : diffusion des molécules de MgO et des lacunes de magnésium et d'oxygène.

Nous avons d'abord porté notre effort sur la diffusion des lacunes de surface de MgO, qui est un phénomène nettement moins étudié que la diffusion des molécules ou des atomes. Il s'agit de l'étude du défaut de Schottky en surface plane et au bord de la marche $\langle 100 \rangle$. Les enthalpies de formation calculées augmentent de manière monotone avec la distance entre les lacunes cationique et anionique, en surface ou au bord de la marche, comme en volume. Par conséquent, la configuration la plus stable du défaut de Schottky est la bilacune. La bilacune est même plus stable au bord de la marche.

La migration des lacunes de la paire de Schottky a été étudiée par dynamique moléculaire sur la surface plane et sur le bord de la marche monoatomique. Le mécanisme de migration atomique a été élucidé et un état intermédiaire (durée de vie de 0.1 ps) a été identifié. Le mécanisme est lacunaire et les sauts (temps de vol de 0.25 ps) se produisent toujours au premier site voisin du même type et donc dans une direction cristallographique $\langle 110 \rangle$. Les enthalpies d'activation correspondantes (de 0.05 eV à 0.6 eV) ont été déterminées. On en déduit que les lacunes de magnésium et d'oxygène sont toutes deux mobiles à la surface et peuvent jouer un rôle durant la croissance cristalline. D'autre part, les lacunes de volume peuvent être considérées comme immobiles, car leurs énergies d'activations sont de plus d'un eV.

Les transitions de Schottky successives réduisent progressivement la distance entre les deux lacunes. Dans ce cas, nous avons constaté que plus la distance était petite, plus l'énergie d'activation était faible. Au bord de la marche monoatomique, les transitions alternent un processus thermiquement activé, caractérisé par une barrière d'activation élevée, et un processus non activé. Lors du premier processus, une lacune quitte le bord de marche par la

terrasse supérieure. Au cours du processus non activé qui suit, la lacune migre à partir de la terrasse et revient en bord de marche. C'est pourquoi, la migration à longue distance ressemble à un motif en « zigzag ». Tout ça suggère l'effet Schwoebel inverse pour les atomes qui quittent le bord de marche pour la terrasse supérieure en échange avec les lacunes qui s'y installent.

Pendant la croissance cristalline, quelles que soient les espèces déposées, atomes ou molécules, la molécule de MgO adsorbée est mobile. Après le dépôt d'un grand nombre de molécules, des clusters se forment et les lacunes de magnésium et d'oxygène apparaissent obligatoirement. Nous avons montré que les deux types de lacunes de surface sont aussi mobiles que la molécule MgO. De plus, elles peuvent migrer facilement dans les clusters, tandis que les espèces atomiques sont mobiles uniquement au bord des clusters. Nous en avons conclu que la migration des lacunes devait être prise en compte dans notre modélisation de la croissance.

Nous avons développé un code de MCC qui a fait appel aux résultats sur le défaut de Schottky et a donc rassemblé la diffusion des lacunes et la diffusion des molécules dans le modèle de la croissance. Dans notre cas, la méthode de MCC a été une méthode efficace et très utile. Elle nous a permis d'obtenir des résultats inaccessibles par d'autres méthodes. En effet, elle est efficace quand cohabitent des événements rapides comme la diffusion et des événements lents comme le dépôt des molécules. Ainsi, pour simuler la croissance de plusieurs monocouches, nous avons été obligé de réaliser 10^6 - 10^9 événements microscopiques de diffusion. D'autre part, un grand inconvénient de la méthode de MCC est que les codes n'ont pas la généralité des approches *ab initio* ou de DM. Le code obtenu est spécifique et ne peut pas être utilisé pour l'étude de matériaux n'ayant pas la même structure cristallographique.

Nous avons utilisé ce code pour simuler la croissance homoépitaxiale de MgO{100}. Nous avons porté notre attention sur la contribution de chaque type de diffusion et sur le rôle de chaque mécanisme dans la qualité des couches obtenues. Nous avons mis en évidence que pour obtenir des surfaces lisses il faut prendre en compte l'ensemble des mécanismes de diffusion. Nous avons montré l'importance de l'influence de l'environnement local sur la diffusion de la molécule MgO. Nous avons ensuite analysé la contribution de chacun des mécanismes de diffusion de la molécule. On en a conclu que le mécanisme de rotation de Mg contribue fortement à la diminution du nombre de lacunes présentes dans les couches de volume, tandis qu'en surface c'est le mécanisme d'échange de Mg qui a beaucoup d'influence.

Nous avons montré que la diffusion des lacunes joue un rôle important dans la

croissance des couches de MgO. Le nombre des sites occupés peut atteindre près de 99 %. Le nombre de lacunes isolées en surface diminue d'un facteur trois par rapport aux surfaces simulées sans diffusion de lacunes. La présence simultanée dans le modèle de la diffusion des molécules et de la diffusion des lacunes donne des couches minces de meilleure qualité. Les surfaces simulées sont lisses, la plupart des arêtes des clusters sont de type $\langle 100 \rangle$. Néanmoins, un modèle avec la diffusion des lacunes mais sans la diffusion des molécules aboutit à des surfaces aussi rugueuses qu'un modèle ignorant tout mécanisme de diffusion. La croissance se fait couche par couche, comme nous nous y attendions, en accord avec les données expérimentales [Put99, Cha00, Fan01, Wol01, Kla01]. La valeur de la rugosité de 0.4 ± 0.1 nm dans l'intervalle de températures de 700 K à 1100 K est compatible avec les données expérimentales de Chambers et *al.* [Cha00]. La rugosité de leurs couches homoépitaxiales de MgO varie de 0.2 nm à 0.7 nm.

L'étude de l'influence de la température et de la pression a montré que la diminution de la pression améliore la qualité des couches. Des variations de la température donne l'effet inverse. Les couches minces obtenues à des températures élevées (700 K-1100 K) sont de meilleure qualité que celles réalisées à plus basses températures. Le nombre de lacunes isolées en surface est indépendant de la pression mais baisse quand on augmente la température.

D'une part, la simulation de la croissance de MgO à partir du dépôt d'atomes de Mg et de molécules O₂ ou à partir d'atomes Mg et O serait la suite logique de ce travail. On devrait alors compléter le modèle par un nouveau type d'événements élémentaires, les réactions chimiques. D'autre part, l'ensemble de notre étude pourrait être étendu à d'autres oxydes binaires de structure NaCl. Harris et *al.* ont constaté que les mécanismes d'échange et de diffusion moléculaire sont typiques pour la croissance homoépitaxiale et hétéroépitaxiale de BaO et SrO. Les observations faites pour la croissance de MgO pourraient donc être valables dans leur cas. Notre code pourrait également être utilisé pour leur croissance homoépitaxiale et peut être adapté à la croissance hétéroépitaxiale entre oxydes binaires de structure NaCl avec un petit désaccord paramétrique.

En outre, plusieurs aspects de la croissance restent à approfondir. La croissance directe de MgO par DM, comme l'ont fait Kubo et *al.* [Kub97], mais avec un meilleur modèle d'interactions pourrait donner des résultats intéressants et inattendus.

Bibliographie

- [Agu98] R. Aguiar, F. Sánchez, C. Ferrater, M. Aguiló, and M. Varela, *Simulation of epitaxial growth of CeO₂ on YSZ(100) and SrTiO₃ on MgO(100) for YBa₂Cu₃O_{7-x} deposition*, *Thin Solid Films* **317**, 81–84 (1998).
- [Ald56] B. J. Alder, T. Wainwright, *Molecular Dynamics by electronic computers*, in *Proceedings of the international symposium of pure and applied physics on Statistical mechanical theory of transport properties, Brussels, I. Prigogine*, ed. 97 (New York, Interscience Publishers inc., 1956).
- [Alf05] D. Alfè and M. J. Gillan, *Schottky defect formation energy in MgO calculated by diffusion Monte Carlo*, *Physical Review B* **71**, 220101 (2005).
- [All87] M. P. Allen and D. J. Tildesley, *Computer simulation of liquids*, (Oxford, Clarendon Press 1987).
- [Ant10] E. Antoshchenkova, M. Hayoun, G. Geneste and F. Finocchi, *Thermodynamics and kinetics of the Schottky defect at terraces and steps on the MgO(001) surface*, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **12**, 7251-7257 (2010).
- [Art02] J. R. Arthur, *Molecular beam epitaxy*, *Surface Science* **500**, 189–217 (2002).
- [Bad91] R. W. Bader, *A quantum theory of molecular structure and its applications*, *Chemical Reviews* **91**, 893–928 (1991).
- [Bak07] A. Bakin, J. Kioseoglou, B. Pecz, A. El-Shaer, A.-C. Mofor, J. Stoemenos, and A. Waag, *Misfit reduction by a spinel layer formed during the epitaxial growth of ZnO on sapphire using a MgO buffer layer*, *Journal of Crystal Growth* **308**, 314–320 (2007).
- [Bar98] M. C. Bartelt, A. K. Schmid, J. W. Evans, R. Q. Hwang, *Island size and environment dependence of adatom capture: Cu/Co islands on Ru(0001)*, *Physical Review Letters* **81**, 1901 (1998).
- [Bee72] J. R. Beeler, G. L. Kulcinski, *Agenda discussion: computer techniques*, in *Interatomic potentials and simulation of lattice defects*, P. C. Gehlen, J. R. Beeler, J. R. I. Jaffee, eds. 735 (New York, Plenum Press, 1972).

- [Ber86] H. J. C. Berendsen, W. F. van Gunsteren, *Practical algorithms for dynamic simulations*, in *Proceedings of the international school of physics "Enrico Fermi"*, Course XCVII, G. Ciccotti, W. G. Hoover, eds 43 (Amsterdam, North-Holland Physics Publishing, 1986).
- [Bin88] K. Binder and D. W. Hermann, *Monte Carlo Simulation in Statistical Physics, An Introduction* (Berlin, Springer-Verlag, 1988).
- [Bor75] A. B. Bortz, M. H. Kalos and J. L. Lebowitz, *New algorithm for Monte-Carlo simulation of ising spin systems*, *Journal of Computational Physics*, **17**, 10-18 (1975).
- [Bus07] J. Buschbeck, I. Lindemann, L. Schultz, and S. Fähler, *Growth, structure, and texture of epitaxial $Fe_{100-x}Pd_x$ films deposited on $MgO(100)$ at room temperature : An X-ray diffraction study*, *Physical Review B* **76**, 205421 (2007).
- [Buf77] Comptes de Buffon, *Essai d'arithmétique* (1777).
- [Cac02] D. Cáceres, I. Colera, I. Vergara, R. González, and E. Román, *Characterization of MgO thin films grown by rf-sputtering*, *Vacuum* **67**, 577–581 (2002).
- [Cas02] K. J. Kasparsen, A. R. Layson, C. R. Stoldt, V. Fournier, P. A. Thiel, J. W. Evans, *Development and ordering of mounds in metal (100) homoepitaxial*, *Physical Review B* **65**, 193407 (2002).
- [Cha00] S.A. Chambers, *Epitaxial growth and properties of thin film oxides*, *Surface Science Reports* **39**, 105–180 (2000).
- [Che67] A. A. Chernov, J. Lewis, *Computer model of crystallization of binary systems – kinetic phase transitions*, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **28**, 2185-2198 (1967).
- [Che05] T. L. Chen, X. M. Li, W. D. Yu, and X. Zhang, *Layer-by-layer growth of MgO thin films controlled by inserting a TiN seed layer using an in-situ pulsed laser deposition*, *Applied Physics A* **81**, 657–661 (2005).
- [Che92] N. Chetty and R. M. Martin, *First-principles energy density and its applications to selected polar surfaces*, *Physical Review B* **45**, 6074–6088 (1992).
- [Cho07] C. Y. Chou, Y. D. Yao, P. C. Kuo, K. W. Cheng, C. Yu, and S. C. Chen, *Microstructure and magnetoresistance of MgO thin film with $CoFeB$ and $CoFeC$ underlayers*, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **310**, 2245–2247 (2007).
- [Cor94] J. S. Corneille, J.-W. He, and D. W. Goodman, *XPS characterization of ultra-thin MgO films on a $Mo(100)$ surface*, *Surface Science* **306**, 269–278 (1994).

- [Dal03] J. Dalla Torre, C.-C. Fu, F. Willaime and J. L. Bocquet, *Simulations multi-échelles des expériences de recuit de résistivité isochrone dans le Fer-ultra pur irradié aux électrons: premiers résultats*, CEA Rapport Annuel, p. 94 (2003).
- [Dau06] C. D. Daub, G. N. Patey, D. B. Jack, and A. K. Sallabi, *Monte Carlo simulations of the adsorption of CO₂ on the MgO(100) surface*, *Journal of Chemical Physics* **124**, 114706 (2006).
- [Dam09] H. Dammak, Y. Chalopin, M. Laroche, M. Hayoun, J.-J. Greffet, *Quantum Thermal Bath for Molecular Dynamics Simulation*, *Physical Review Letters* **103**, 190601 (2009).
- [Daw09] J. N. Dawoud and D. B. Jack, *D₂ layers on MgO(001): Simulation study*, *Applied Surface Science* **256**, 1443–1451 (2009).
- [Dre90] R. M. Dreizler, E. K. U. Gross, *Density Functional Theory: an approach to the quantum many-body problem* (Berlin, Springer-Verlag, 1990).
- [De92a] A. De Vita, M. J. Gillan, J. S. Lin, M. C. Payne, I. Stich, and L. J. Clarke, *Defect energetics in MgO treated by first-principles methods*, *Physical Review B* **46**, 12964–12973 (1992).
- [De92b] A. De Vita, M. J. Gillan, J. S. Lin, M. C. Payne, I. Stich, and L. J. Clarke, *Defect energetics in oxide materials from first principles*, *Physical Review Letters* **68**, 3319–3322 (1992).
- [Eyr35] H. Eyring, *The activated complex in chemical reactions*, *Journal of Chemical Physics* **3**, 107 (1935)
- [Eva05] J. W. Evans, *Kinetic Monte Carlo Simulation of non-equilibrium lattice-gas models: basic and refined algorithms applied to surface adsorption processes*, *Handbook of Materials Modeling* **2**, 1753-1767 (2005)
- [Ewa21] P. .Ewald, *Die Berechnung optischer und elektrostatischer Gitterpotentiale*, *Ann. Phys.* **64**, 253-287 (1921)
- [Fan01] W. Fan, P. R. Markworth, T. J. Marks, and R. P. H. Chang, *Growth of atomically flat homoepitaxial magnesium oxide thin films by metal-organic chemical vapor deposition*, *Materials Chemistry and Physics* **70**, 191–196 (2001).
- [Faz09] N. Fazouan, E. Atmani, M. Djafari Rouhani, and A. Esteve, *A Monte Carlo investigation of growth and characterization of heteroepitaxial thin films*, *Thin Solid Films* **517**, 6260–6263 (2009).
- [Fer05] A. M. Ferrari, S. Casassa, C. Pisani, S. Altieri, A. Rota, and S. Valeri, *Polar and non-polar domain borders in MgO ultrathin films on Ag(001)*, *Surface Science* **588**, 160–166 (2005).

- [Fin03] F. Finocchi, G. Geneste, J. Morillo, and M. Hayoun, *Surface properties and first stages of growth of oxides*, in *Crystal Growth: from Basic to Applied*, S. Carra and C. Paorici eds. (Roma, Accademia Nazionale dei Lincei, 2003), pp. 121–141.
- [Fin08] F. Finocchi, R. Hacquart, C. Naud, and J. Jupille, *Hydroxyl-defect complexes on hydrated MgO Smokes*, *Journal of Physical Chemistry C* **112**, 13226–13231 (2008).
- [Fin99] F. Finocchi, J. Goniakowski, and C. Noguera, *Interaction between oxygen vacancies on MgO(100)*, *Physical Review B* **59**, 5178–5188 (1999).
- [Fuk06] D. Fuks, Y. F. Zhukovskii, E. A. Kotomin, and D. E. Ellis, *Metal film growth on regular and defective MgO(0 0 1) surface: A comparative ab initio simulation and thermodynamic study*, *Surface Science* **600**, L99–L104 (2006).
- [Gal95] M. C. Gallagher, M. S. Fyfield, J. P. Cowin, S. A. Joyce, *Imagining insulating oxides – scanning-tunneling-microscopy of ultrathin MgO films on Mo(001)*, *Surface Science* **339**, L909–L913 (1995).
- [Gen03] G. Geneste, *Mécanismes élémentaires de la croissance oxide sur oxide : etude ab initio et semi-empirique de MgO/MgO(001)*, manuscrit de thèse (2003).
- [Gen05] G. Geneste, J. Morillo, and F. Finocchi, *Adsorption and diffusion of Mg, O, and O₂ on the MgO(001) flat surface*, *Journal of Chemical Physics* **122**, 174707 (2005).
- [Gen09] G. Geneste, M. Hayoun, F. Finocchi, and J. Morillo, *Competing mechanisms in the atomic diffusion of a MgO admolecule on the MgO(001) surface*, *Journal of Physics: Condensed Matter* **21**, 315004 (2009).
- [Gil72] G.H. Gilmer, P. Bennema, *Simulation of crystal-growth with surface diffusion*, *Journal of Applied Physics* **43**, 1347–1360, 1972
- [Gil76-1] D.T. Gillespie, "General method for numerically simulating stochastic time evolution of coupled chemical-reactions", *Comp. Phys.*, **22**, 403–434, 1976
- [Gil76-2] G.H. Gilmer, "Growth on imperfect crystal faces", *J. Cryst. Growth*, **36**, 15, 1976
- [Gil07] C. A. Gilbert, S. D. Kenny, R. Smith, and E. Sanville, *Ab initio study of point defects in magnesium oxide*, *Physical Review B* **76**, 184103 (2007).
- [Gla41] S. Glasstone, K. J. Laidler, and H. Eyring, *The theory of rate processes. The kinetics of chemical reactions, viscosity, diffusion and electrochemical phenomena*, McGraw-Hill Book Company Inc., New York (1941).
- [Gon02] X. Gonze, J. M. Beuken, R. Caracas, F. Detraux, M. Fuchs, G. M. Rignanese, L. Sindic, M. Verstraete, G. Zerah, F. Jollet, M. Torrent, A. Roy, M. Mikami, P. Ghosez, J. Y. Raty, and D. C. Allan, *First-principles computation of material*

- properties: the ABINIT software project, Computational Materials Science* **25**, 478–492 (2002).
- [Gor68] R. Gordon, *Adsorption isotherms of lattice gases by computer simulation, Journal of Chemical Physics* **48**, 1408-1409 (1968).
- [Gou88] H. Gould and J. Tobochnik, *An Introduction to Computer Simulation Methods*, Part 2, Chaps 10-12, 14, 15, Addison Wesley, Reading, (1988).
- [Gri91] R. W. Grimes, C. R. A. Catlow, A. L. Shluger, R. Pandey, R. Baetzold, and A. H. Harker, *Simulating vacancy, impurity and electronic defect states in MgO, LiCl and La₂CuO₄ using quantum cluster and classical lattice simulation techniques, MRS Symposium Proceedings* **209**, 257 (1991).
- [Har04] D. J. Harris, M. Y. Lavrentiev, J. H. Harding, N. L. Allan, J. A. Purton, *Novel exchange mechanisms in the surface diffusion of oxides, Journal of Physics-Condensed Matter* **16**, L187-L192 (2004).
- [Har05] D. J. Harris, T. S. Farrow, J. H. Harding, M. Y. Lavrentiev, N. L. Allan, W. Smith, and J. A. Purton, *Surface diffusion and surface growth in nanofilms of mixed rocksalt oxides, Physical Chemistry Chemical Physics* **7**, 1839–1844 (2005).
- [Has01] K. Hasegawa, Y. Nakamura, T. Izumi, and Y. Shiohara, *Investigation of texture development on MgO films prepared by inclined substrate deposition with electron-beam evaporation, Physica C* **357–360**, 967-970 (2001).
- [Hem09] A. Hémerlyck, A. Estève, N. Richard, M. Djafari Rouhani, and G. Landa, *A kinetic Monte Carlo study of the initial stage of silicon oxidation: Basic mechanisms-induced partial ordering of the oxide interfacial layer, Surface Science* **603**, 2132–2137 (2009).
- [Hen01] G. Henkelman, H. Jonsson, *Long time scale kinetic Monte Carlo simulations without lattice approximation and predefined event table, Journal of Physical Chemistry* **115**, 9657 (2001).
- [Her90] D.W. Hermann, *Computer Simulation Methods*, 2nd edn., Chap 4, Springer-Verlag, Berlin, 1990
- [Hoh64] P. Hohenberg, W. Kohn, *Inhomogeneous electron gaz, Physical Review* **136**, B864 (1964)
- [Ish99] A. Ishii and T. Kawamura, *Monte Carlo simulation of homoepitaxial growth on two-component compound semiconductor surfaces, Surface Science* **436**, 38–50 (1999).
- [Isk07] I. M. Iskandarova, A. A. Knizhnik, I. V. Belov, E. A. Rykova, A. A. Bagatur'yants, S. Ya. Umanskii, B. V. Potapkin, and M. W. Stoker,

- Roughness simulation for thin films prepared by atomic layer deposition, Russian Journal of Physical Chemistry B* **1**, 102–112 (2007).
- [Ito07] T. Itoh and K. Maki, *Growth process of CuO(111) and Cu₂O(001) thin films on MgO(001) substrate under metal-mode condition by reactive dc-magnetron sputtering, Vacuum* **81**, 1068–1076 (2007).
- [Jun03] J. Junquera and P. Ghosez, *Critical thickness for ferroelectricity in perovskite ultrathin films, Nature* **44**, 506–509 (2003).
- [Kad08] T. Kado, *Structural and magnetic properties of magnetite-containing epitaxial iron oxide films grown on MgO(001) substrates, Journal of Applied Physics* **103**, 043902 (2008).
- [Kan02] A. R. Kansal and S. Torquato, *Prediction of trapping rates in mixtures of partially absorbing spheres, Journal of Chemical Physics*, **116**, 10589 (2002).
- [Kaw99] T. Kawamura and A. Ishii, *Role of As during homoepitaxial growth on GaAs(001) studied using Monte Carlo simulation, Surface Science* **438**, 155–161 (1999).
- [Kim02] Y. D. Kim, J. Stultz, and D. W. Goodman, *Characterization of MgO(100) thin film growth on Mo(100), Surface Science* **506**, 228–234 (2002).
- [Kim07] H. W. Kim, S. H. Shim, and J. W. Lee, *Growth of MgO thin films with subsequent fabrication of ZnO rods: Structural and photoluminescence properties, Thin Solid Films* **515**, 6433–6437 (2007).
- [Kim09] K. H. Kim, D. P. Norton, D. K. Christen, C. Cantoni, M. Paranthaman, and T. Aytug, *Epitaxial growth of MgO/TiN multilayers on Cu, Vacuum* **83**, 897–901 (2009).
- [Kla01] M. Klaua, D. Ullmann, J. Barthel, W. Wulfhekel, J. Kirschner, R. Urban, T. L. Monchesky, A. Enders, J. F. Cochran, and B. Heinrich, *Growth, structure, electronic, and magnetic properties of MgO/Fe(001) bilayers and Fe/MgO/Fe(001) trilayers, Physical Review B* **64**, 134411 (2001).
- [Koh00] U. Köhler, C. Jensen, C. Wold, A. C. Schindler, L. Brendel, and D. E. Wolf, *Investigation of homoepitaxial growth on bcc surfaces with STM and kinetic Monte Carlo simulation, Surface Science* **454–456**, 676–680 (2000).
- [Koh65] W. Kohn and L. J. Sham, *Self-consistent equations including exchange and correlation effects, Physical Review* **140**, A1133–A1138 (1965).
- [Kub97] M. Kubo, Y. Oumi, R. Miura, A. Fahmi, A. Stirling, A. Miyamoto, M. Kawasaki, M. Yoshimoto, and H. Koinuma, *Layer-by-layer homoepitaxial growth process of MgO(001) as investigated by molecular dynamics, density functional theory, and computer graphics, Journal of Chemical Physics* **107**, 4416–4422 (1997).

- [Lan03] P. A. Langjahr, T. Wagner, F. F. Lange, M. Rühle, *Epitaxial Growth and Structure of Highly Mismatched Oxide Films with Rocksalt Structure on MgO*, *Journal of Crystal Growth* **256**, 162–173 (2003).
- [Law00] M. E. Law, G. H. Gilmer, M. Jaraiz, *Simulation of defects and diffusion phenomena in silicon*, *MRS Bulletin* **25**, 45 (2000).
- [Lea71] H. G. Leamy, K. A. Jackson, *Roughness of crystal-vapor interface*, *Journal of Applied Physics* **42**, 2121–2127 (1971).
- [Lev98] S. W. Levine, J. R. Engstrom, and P. Clancy, *A kinetic Monte Carlo study of the growth of Si on Si(100) at varying angles of incident deposition*, *Surface Science* **401**, 112–123 (1998).
- [Lew93] E. E. Lewis and W. F. Miller, *Computational Methods of Neutron Transport*, Chap 7, American Nuclear Society, La Grange Park, IL (1993).
- [Lew85] G. V. Lewis and C. R. A. Catlow, *Potential models for ionic oxides*, *Journal of Physics C* **18**, 1149–1161 (1985).
- [Li03] M. Li, M. C. Bartelt, J. W. Evans, *Geometry-based simulation of submonolayer film growth*, *Physical Review B* **69**, 121401 (2003).
- [Li07] H. D. Li, X. N. Zhang, Z. Zhang, Z. X. Mei, X. L. Du, and Q. K. Xue, *Epitaxial growth of CaO films on MgO(001) surface: Strain relaxation at the CaO/MgO heterointerface*, *Journal of Applied Physics* **102**, 046103 (2007).
- [Lon08] Y. Long and N. X. Chen, *Molecular dynamics simulation of Pd clusters colliding onto MgO(001) surface*, *Physica B* **403**, 4006–4011 (2008).
- [Mac82] W. C. Mackrodt, *Defect calculations for ionic materials*, in *Computer simulation of solids*, C. R. A. Catlow and W. C. Mackrodt eds. (Berlin, Springer-Verlag, 1982), pp. 175–194.
- [Mak08] O. Maksimov, P. Fisher, M. Skowronski, P. A. Salvador, M. Snyder, J. Xu, and X. Weng, *MgO films grown on yttria-stabilized zirconia by molecular beam epitaxy*, *Journal of Crystal Growth* **310**, 2760–2766 (2008).
- [Mat89] M. Matsui, *Molecular dynamics study of the structural and thermodynamic properties of MgO with quantum correction*, *Journal of Chemical Physics* **91**, 489–494 (1989).
- [Mat99] T. R. Mattson, G. Mills, H. Metiu, *A new method for simulating late stages of coarsening in island growth: the role of island diffusion and evaporation*, *Journal of Chemical Physics* **110**, 12151 (1999).

- [Maz05] G. Mazaleyrat, A. Estève, L. Jeloica and M. Djafari-Rouhani, *A methodology for the kinetic Monte Carlo simulation of alumina atomic layer deposition onto silicon*, *Computational Materials Science* **33**, 74–82 (2005).
- [Meh99] H. Mehl, O. Biham, I. Furman, M. Karimi, *Models for adatom diffusion on fcc (001) metal surfaces*, *Physical Review B* **60**, 2106 (1999).
- [Met49] N. Metropolis and S. Ulam, *The Monte Carlo method*, *Journal American Statistical Association*, **44**, 247, 335–341 (1949).
- [Met53] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller and E. Teller, *Equation of state calculations by fast computing machines*, *Journal of Chemical Physics*, **21**, 1087 (1953).
- [Moh09] C. E. Mohn, N. L. Allan, and J. H. Harding, *Ultrathin oxide films and heterojunctions: CaO layers on BaO and SrO*, *Physical Chemistry Chemical Physics* **11**, 3217–3225 (2009).
- [Mot98] C. Mottet, R. Ferrando, F. Hontinfinde, and A. C. Levi, *A Monte Carlo simulation of submonolayer homoepitaxial growth on Ag(110) and Cu(110)*, *Surface Science* **417**, 220–237 (1998).
- [Nar09] A. Narahara, K. Ito, and T. Suemasu, *Growth of ferromagnetic Fe₄N epitaxial layers and a-axis-oriented Fe₄N/MgO/Fe magnetic tunnel junction on MgO(001) substrates using molecular beam epitaxy*, *Journal of Crystal Growth* **311**, 1616–1619 (2009).
- [Oau05] A. Ouahab, C. Mottet, and J. Goniakowski, *Atomistic simulation of Ag thin films on MgO(100) substrate: A template substrate for heterogeneous adsorption*, *Physical Review B* **72**, 035421 (2005).
- [Oja98] L. Ojamäe and C. Pisani, *Theoretical Characterization of Divacancies at the Surface and in Bulk MgO*, *Journal of Chemical Physics* **109**, 10984–10995 (1998).
- [Oka02] I. Okada, Y. Utsunomiya, H. Uchida, M. Aizawa, *MD simulation of crystal growth from MgO melt*, *Journal of Molecular Liquids* **98-99**, 191–200 (2002).
- [Par89] R. G. Parr, W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, (New York, Oxford University Press, 1989).
- [Per96] J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Generalized gradient approximation made simple*, *Physical Review Letters* **77**, 3865–3868 (1996).
- [Pet99] D. Peterka, C. Tegenkamp, K.-M. Schröder, W. Ernst, and H. Pfnür, *Oxygen surplus and oxygen vacancies on the surface of epitaxial MgO layers grown on Ag(100)*, *Surface Science* **431**, 146–155 (1999).

- [Phi91] J. Philibert, *Atom movements : Diffusion and mass transport in solids* (Les Ulis, Editions de physique, 1991).
- [Pim99] A. Pimpinelli, J. Villan *Physique de la croissance cristalline* (Eyrolles, 1999).
- [Pom02] J. M. Pomeroy, J. Jacobsen, C. C. Hill, B. H. Cooper, and J. P. Sethna, *Kinetic Monte Carlo–molecular dynamics investigations of hyperthermal copper deposition on Cu(111)*, *Physical Review B* **66**, 235412 (2002).
- [Put00] M. Putkonen, T. Sajavaara, and L. Niinistö, *Enhanced growth rate in atomic layer epitaxy deposition of magnesium oxide thin films*, *Journal of Material Chemistry* **10**, 1857–1861 (2000).
- [Pru83] M. Prutton, *Surface Physics*, (Oxford, University Press 1983) p. 5.
- [Rat02] C. Ratsch, M. F. Gyure, R.E. Calfish, F. Gibou, M. Petersen, M. Kang, J. Garcia, D. D. Vvedensky, *Level set method for island dynamics in epitaxial growth*, *Physical Review B* **65**, 195403 (2002).
- [Rat03] C. Ratsch and J. V. Venable, *Nucleation theory and early stages of thin film growth*, *Journal of Vacuum Science and Technology A* **21**, S96–S109 (2003).
- [Ren93] E. J. Janse van Rensburg and G. M. Torrie, *Estimation of multidimensional integrals: is Monte Carlo the best method?*, *Journal of Physics A: Mathematical and General*, **26**, 943-953 (1993).
- [Rob94] M. T. Robinson, *The binary collision approximation: background and introduction*, *Radiation Effects and Defects in Solids* **3**, 130-131 (1994).
- [Rou92] M. D. Rouhani, A. M. Gué, M. Sahlaoui, D. Estève, *Strained semiconductor structures: simulation of the first stages of the growth*, *Surface Science* **276**, 109-121 (1992).
- [Rus04] G. Russo, L. M. Sander, P. Smereka, *Quasicontinuum Monte Carlo: a method for surface growth simulations*, *Physical Review B* **69**, 121406 (2004).
- [San81] M. J. L. Sangster and D. K. Rowel, *Calculation of defect energies and volumes in some oxides*, *Philosophical Magazine A* **44**, 613–624 (1981).
- [Sim08] V. Simic-Milosevic, M. Heyde, X. Lin, T. König, H.-P. Rust, M. Sterrer, T. Risse, N. Nilus, H.-J. Freund, L. Giordano, and G. Pacchioni, *Charge-induced formation of linear Au clusters on thin MgO films: Scanning tunneling microscopy and density-functional theory study*, *Physical Review B* **78**, 235429 (2008).
- [She95] Q. Shen, D. E. Ellis, *Solid-solid interface and solid-solution of oxides with the rock-salt structure - lattice properties*, *Physical Review B* **51**, 15732 (1995).
- [Ste07] M. Sterrer, T. Risse, M. Heyde, H.-P. Rust, and H.-J. Freund, *Crossover from three-dimensional to two-dimensional geometries of Au nanostructures on thin*

- MgO(001) films: A confirmation of theoretical predictions*, *Physical Review Letters* **98**, 206103 (2007).
- [Sue05] M. Suewattana, H. Krakauer, and S. Zhang, *Kinetic Monte Carlo simulations of crystal growth in ferroelectric alloys*, *Physical Review B* **71**, 224101 (2005).
- [Suz00] T. Suzuki and R. Souda, *TiO epitaxial film growth on MgO(001) and its surface structural analysis*, *Surface Science* **445**, 506–511 (2000).
- [Swe86] R. H. Swendsen and J. S. Wang, *Replica Monte Carlo simulation of spin-glasses*, *Physical Review Letters*, **57**, 2607 (1986).
- [Tru05] O. Trushin, A. Karim, A. Kara, T. S. Rahman, *A self-teaching KMC method: application to Cu(111)*, *Physical Review B* **72**, 115401 (2005).
- [Vas00] J. L. Vassent, A. Marty, B. Gilles, and C. Chatillon, *Thermodynamic analysis of molecular beam epitaxy of MgO(s). I. MgO vaporization by electron bombardement*, *Journal of Crystal Growth* **219**, 434–443 (2000).
- [Ven84] J. A. Venables, G. D. T. Spiller, and M. Hanbücken, *Nucleation and growth of thin films*, *Reports on Progress in Physics* **47**, 399–459 (1984).
- [Ver67] L. Verlet, *Computer "experiments" on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules*, *Physical Review* **159**, 98 (1967).
- [Ver03] W. Vervisch, C. Mottet, and J. Goniakowski, *Effect of epitaxial strain on the atomic structure of Pd clusters on MgO(100) substrate : A numerical simulation study*, *European Physical Journal D* **24**, 311–314 (2003).
- [Vil95] J. Villain and A. Pimpinelli, *Physique de la croissance cristalline* (Paris, Eyrolles, 1995).
- [Vot86] A. F. Voter, *Classically exact overlayer dynamics: diffusion of rhodium clusters on Rh(100)*, *Physical Review B* **34**, 6819 (1986).
- [War01] B. Warot, E. Snoeck, P. Baulès, J. C. Ousset, M. J. Casanove, S. Dubourg, and J. F. Bobo, *Epitaxial growth of NiO layers on MgO(001) and MgO(110)*, *Applied Surface Science* **177**, 287–291 (2001).
- [Wei07] M. Weisheit, L. Schultz, and S. Fähler, *Temperature dependence of FePt thin film growth on MgO(100)*, *Thin Solid Films* **515**, 3952–3955 (2007).
- [Wol01] J. Wollschläger, D. Erdös, H. Goldbach, R. Höpken, and K. M. Schröder, *Growth of NiO and MgO films on Ag(100)*, *Thin Solid Films* **400**, 1–8 (2001).
- [Wol99] J. Wollschläder, J. Viernow, C. Tegenkamp, D. Erdös, K.-M. Schröder, and H. Pfnür, *Stoichiometry and morphology of MgO films grown reactively on Ag(100)*, *Applied Surface Science* **142**, 129–134 (1999).

- [Xu07] L. Xu, C. T. Campbell, H. Jónsson, and G. Henkelman, *Kinetic Monte Carlo simulations of Pd deposition and island growth on MgO(100)*, *Surface Science* **301**, 3133–3142 (2007).
- [Xue07] M. Xue and Q. Guo, *Layer-by-layer growth of polar MgO(111) ultrathin films*, *Journal of Chemical Physics* **127**, 054705 (2007).
- [Yoo99] J.-G. Yoon, H. K. Oh, and S. J. Lee, *Growth characteristics and surface roughening of vapor-deposited MgO thin films*, *Physical Review B* **60**, 2839–2843 (1999).
- [Yos97] T. Yoshimura, N. Fujimura, and T. Ito, *The initial stage of BaTiO₃ epitaxial films on etched and annealed SrTiO₃ substrates : Vapor growth and epitaxy*, *Journal of Crystal Growth* **174**, 790–795 (1997).
- [You65] R. D. Young, D. C. Schubert, *Condensation of tungsten on tungsten in atomic detail – Monte Carlo and statistical calculations vs experiment*, *Journal of Chemical Physics* **42**, 3943–3950 (1965).
- [Yu06] G. L. Yu, J. G. Zhu, W. Lu, and D. Q. Xiao, *The algorithm of Monte Carlo growth simulation of PbTiO₃ thin film*, *Materials and Design* **27**, 710–714 (2006).
- [Zav05] V. G. Zavodinsky, M. A. Kuz'menko, and A. Kiejna, *Ab initio simulation of copper and silver adsorption on the MgO(111) surface*, *Surface Science* **589**, 114–119 (2005).
- [Zha98] Z. Zhang, M. J. Lagally, *Morphological Organization and Epitaxial Growth and Removal*, World Scientific, Singapore (1998).
- [Zha06] Q. Zhang, J. Zhu, J. Tan, G. Yu, J. Wu, J. Zhu, and D. Xiao, *Monte Carlo simulation of the growth of SrTiO₃ thin film with molecular source*, *Vacuum* **81**, 539–544 (2006).
- [Zhu04] Y. F. Zhukovskii, E. A. Kotomin, D. Fuks, S. Dorfman, A. M. Stoneham, O. Sychev, and G. Borstel, *First principles simulations of 2D Cu superlattices on the MgO(001) surface*, *Applied Surface Science* **226**, 298–305 (2004).